

UNIVERSITE DE MONTREAL

CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE
SUR L'AEROGEL Ni/SiO₂

PAR

DUSAN KUSOHORSKY

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

février 1989

c Dusan Kusohorsky

National Library
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-52727-7

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé

CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE
SUR L'AEROGEL Ni/SiO₂

Présenté par: Dusan Kusohorsky

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. CLAUDE CHAVARIE, Ph.D., président

M. JAMAL CHADUKI, Ph.D.

M. MICHEL PERRIER, Ph.D.

SOMMAIRE

La présente étude concerne l'utilisation de l'aérogel Ni/SiO₂ comme catalyseur pour l'hydrogénation du toluène en méthylcyclohexane.

L'objectif principal de ce travail est la caractérisation du comportement des aérogels en lit fixe et la détermination de la cinétique de l'hydrogénation du toluène.

A l'aide d'un réacteur intégral, on a mesuré la conversion en fonction de temps de séjour ($W/F^{\circ}_{\text{TOLE}}$).

L'analyse statistique des données cinétiques a permis d'établir une équation de vitesse correspondant au mécanisme de Rideal-Eley où l'étape limitante est l'hydrogène gazeux réagissant avec le toluène adsorbé à la surface du catalyseur. Pour des températures allant de 90°C à 150°C et des conversions allant de 0% à 98%, la sélectivité est toujours de 100% et l'équation de vitesse a la forme suivante:

$$r = k K_{\text{TOLE}} P_{\text{TOLE}} P_{\text{H}_2} / (1 + K_{\text{TOLE}} P_{\text{TOLE}})$$

La mise en oeuvre de ce modèle cinétique a été vérifiée en comparant des résultats préliminaires expérimentaux obtenus dans un réacteur mettant en oeuvre l'aérogel Ni/SiO₂ fluidisé et ceux obtenus par simulation en utilisant le modèle cinétique et un des modèles homogènes (piston idéal et parfaitement agité). A cause de la faible

vitesse de réaction qui est associée au choix des divers paramètres expérimentaux, les deux modèles peuvent décrire adéquatement les conversions obtenues expérimentalement.

ABSTRACT

This work was conducted to evaluate the use of Ni/SiO₂ aerogel catalyst for the selective hydrogenation of toluene to methylcyclohexane.

The feasibility of this reaction has been demonstrated in a flow fixed bed reactor. The kinetic data suggested that the reaction rate can be represented by an equation corresponding to the Rideal-Eley mechanism. The reaction between gaseous hydrogen and the toluene adsorbed on the catalyst surface is, the controlling step. The equation obtained is given by

$$r = k \cdot K_{TOL} \cdot P_{TOL} \cdot P_{H_2} / (1 + K_{TOL} \cdot P_{TOL})$$

for temperatures from 90 to 150°C and conversions rates to 98% . Under these conditions, the selectivity was 100% .

Preliminary results on the hydrogenation of toluene in fluidized bed indicate that the experimental conversions can predicted by simple models (plug flow and continuous stirred tank).

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche, M. Danilo Klvana, pour la confiance qu'il m'a témoignée, les conseils et l'appui qu'il m'a prodigués malgré ses lourdes charges scientifiques et administratives. Je tiens également à remercier sincèrement mon co-directeur de recherche, M. Jamal Chaouki, pour son soutien, sa participation et ses suggestions qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Je désirerais exprimer ma gratitude envers:

- Messieurs R. Delisle et G. Lafortune pour leur assistance technique.
- Le laboratoire de Catalyse de l'Université Claude Bernard de Lyon d'avoir gracieusement fourni le catalyseur utilisé dans cette étude.

Enfin, je voudrais remercier tous les étudiants et les membres du département pour leur appui et leur franche camaraderie.

TABLE DES MATIERES

	page
SOMMAIRE.....	iv
ABSTRACT.....	vi
REMERCIEMENTS.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES ANNEXES.....	xvi
LISTE DES SYMBOLES.....	xvii
 INTRODUCTION.....	 1
 CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
 I-1 Revue des informations concernant	
les aérogels.....	6
I-1.1 Introduction.....	6
I-1.2 Préparation de l'aérogel Ni/SiO ₂	7
I-1.3 Caractéristiques de Ni/SiO ₂	8
I-1.4 Utilisation des aérogels.....	8
I-1.5 Comportement des aérogels en lit fixe....	9
I-1.6 Comportement des aérogels	
en lit fluidisé.....	10

I-2 Revue des informations concernant

l'hydrogénation des hydrocarbures

aromatiques..... 11

I-2.1 Aspect thermodynamique..... 11

I-2.2 Aspect cinétique..... 13

I-2.2.1 Choix du catalyseur..... 13

I-2.2.2 Modèles cinétiques..... 14

I-2.2.3 Choix du réacteur..... 19

I-2.2.4 Réacteur intégral à lit fixe..... 21

I-2.2.5 Conception du réacteur
tubulaire intégral..... 22CHAPITRE II ETUDE DU COMPORTEMENT DES AEROGELS
EN LIT FIXE

II-1 Etude du comportement des aérogels en lit

fixe à froid..... 26

II-1.1 Montage expérimental..... 26

II-1.2 Données expérimentales et analyse..... 26

II-2 Traitement thermique..... 37

II-2.1 Montage expérimental..... 37

II-2.2 Résultats expérimentaux et discussion... 40

II-2.3 Sommaire des résultats..... 47

CHAPITRE III ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE SUR L'AEROGEL Ni/SiO₂

III-1 Montage expérimental.....	49
III-1.1 Section d'alimentation.....	49
III-1.2 Réacteur à lit fixe.....	52
III-1.3 Bloc analytique.....	54
III-1.4 Procédure opérationnelle.....	56
III-2 Données expérimentales et analyse.....	62
III-2.1 Variation de l'activité du catalyseur..	62
III-2.2 Résultats expérimentaux.....	64
III-2.3 Développement d'équation de vitesse....	70
III-2.3.1 A partir de la loi de puissance.....	70
III-2.3.2 A partir du mécanisme réactionnel....	71
III-2.4 Vérification des modèles obtenus.....	75
III-2.4.1 A partir de la loi de puissance.....	75
III-2.4.2 A partir du mécanisme réactionnel....	79
III-2.5 Discussion des résultats.....	80

CHAPITRE IV CONCEPTION ET REALISATION D'UN MONTAGE POUR L'HYDROGENATION DU TOLUENE SUR L'AEROGEL Ni/SiO₂ EN LIT FLUIDISE

IV-1 Montage expérimental.....	85
IV-1.1 Section d'alimentation.....	85
IV-1.2 Réacteur en lit fluidisé.....	88

	xi
IV-1.3 Enceinte pour l'activation.....	89
IV-1.4 Capteur des particules.....	90
IV-1.5 Bloc analytique.....	90
IV-1.6 Procédure opérationnelle.....	90
IV-2 Données expérimentales et analyse.....	92
IV-2.1 Résultats expérimentaux.....	92
IV-2.2 Application du modèle cinétique.....	93
CONCLUSIONS.....	96
BIBLIOGRAPHIE.....	99
ANNEXES.....	102

LISTE DES TABLEAUX

	page
1 - Ordres de réaction à diverses températures.....	16
2 - Avantages et inconvénients de différents réacteurs pour l'étude cinétique.....	20
3 - Bilan de masse sur les aérogels traités thermiquement.....	44
4 - Bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO ₂ (sec) traité thermiquement.....	44
5 - Bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO ₂ seché au préalable à 150°C.....	44
6 - Configurations du catalyseur dans le réacteur...	58
7a - Flux molaires et pressions partielles dans le cas d'alimentation par le saturateur.....	61
7b - Flux molaires et pressions partielles dans le cas d'alimentation par la pompe.....	61
8 - Gradient de température dans la couche d'aérogel compactée lors de l'hydrogénation du toluène.....	66
9 - Conversion en fonction de W/F ⁰ _{TOL} pour l'aérogel Ni/SiO ₂ sans laine d'acier.....	66
10 - Conversion en fonction de W/F ⁰ _{TOL} pour l'aérogel Ni/SiO ₂ en lit fluidisé.....	93

LISTE DES FIGURES

	page
1 - Conversion en fonction de la température.....	12
2 - Schéma du montage expérimental pour l'étude du comportement des aérogels à lit fixe à froid.....	27
3 - Evolution de la perte de charge d'une couche d'aérogel avec le temps ($w_1 < w_2 < w_3$).....	29
4 - Evolution de la perte de charge d'une couche d'aérogel avec le temps ($w_1 > w_2$).....	31
5 - Dépendance de la perte de charge sur la vitesse superficielle du gaz.....	32
6 - Evolution de la perte de charge d'une couche d'aérogel avec la densité apparente.....	34
7a - Dépendance de la perte de charge sur la nature du gaz.....	35
7b - Dépendance de $\Delta P / (L \cdot \mu)$ sur la vitesse superficielle du gaz.....	36
8 - Schéma du montage expérimental pour l'étude de traitement thermique.....	38
9 - Evolution de la perte de charge d'une couche d'aérogel très compactée avec la température...	41

10 - Dépendance de la perte de charge d'une couche d'aérogel sur la vitesse superficielle du gaz (après activation).....	43
11 - Effet de divers traitements sur la perte de charge d'une couche d'aérogel.....	46
12 - Schéma du montage expérimental pour l'étude cinétique.....	50
13 - Réacteur tubulaire intégral.....	53
14 - Bloc analytique.....	55
15 - Schéma du montage pour évaluer le gradient de température.....	59
16 - Activité du catalyseur Ni/SiO ₂ en fonction du temps (température 110°C).....	63
17 - Conversion en fonction de W/F ⁰ _{TOL} pour l'aérogel Ni/SiO ₂ mélangé avec de la laine d'acier.....	67
18 - Conversion en fonction de W/F ⁰ _{TOL} pour l'aérogel Ni/SiO ₂ compacté.....	68
19 - Conversion en fonction de W/F ⁰ _{TOL} pour les pastilles d'aérogel Ni/SiO ₂ et pour les pastilles réduites en poudre.....	69
20 - Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux ajustés au modèle (loi de puissance).....	77

21 -	Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux non-ajustés au modèle (loi de puissance).....	78
22 -	Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux ajustés au modèle.....	82
23 -	Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux non-ajustés au modèle.....	83
24 -	Schéma du montage expérimental pour l'étude de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO ₂ en lit fluidisé.....	86
25 -	Conversions expérimentales et conversions calculées du lit fluidisé.....	95

LISTE DES ANNEXES

	page
1 - Calculs des critères de conception du réacteur tubulaire intégral.....	102
2 - Etude du comportement des aérogels en lit fixe à froid.....	110
3 - Traitement thermique.....	116
4 - Etude cinétique.....	120
5 - Calcul de la conversion.....	125
6 - Test statistique.....	131

LISTE DES SYMBOLES

C_{Pi}	- chaleur spécifique du composant i (J/mol.K)
ΔC_p	- chaleur spécifique (J/mol.K)
C_{MCH}	- concentration du méthylcyclohexane dans le mélange liquide (mol/ml)
C_{TOL}	- concentration du toluène dans le mélange liquide (mol/ml)
D_p	- diamètre des particules du catalyseur (m)
E	- énergie d'activation (J/mol)
F_{TOL}^0	- flux molaire initial du toluène (mol/min)
$F_{H_2}^0$	- flux molaire initial d'hydrogène (mol/min)
F_{MCH}^0	- flux molaire initial du méthylcyclohexane (mol/min)
k	- constante de réaction
K^0_i	- constante d'adsorption du benzène
K^0_{TOL}	- constante d'adsorption du toluène
L	- longueur du lit des particules (m)
N_i	- nombre de moles du composant i (mol)
N'_{MCH}	- moles de méthylcyclohexane détectées par le chromatographe
N'_{TOL}	- moles de toluène détectées par le chromatographe
N''_{TOL}	- moles de toluène détectées par le chromatographe à l'entrée du réacteur
ΔP	- perte de charge d'une couche des particules (Pa)

- P_i - pression partielle du composant i (Pa)
 P_{ATM} - pression atmosphérique (mmHg)
 ΔP_{SAT} - différence de pression des saturateurs (mmHg)
 ΔP_{ENT} - différence de pression à l'entrée du réacteur (mmHg)
 ΔP_{SOR} - différence de pression à la sortie du réacteur (mmHg)
 ΔP_{VANNE} - différence de pression de la vanne d'injection (mmH₂O)
 Q - chaleur d'adsorption du benzène ou du toluène (J/mol)
 Q_{H_2} - débit d'hydrogène (ml/min)
 Q_{POMPE} - débit du mélange liquide (ml/min)
 r - vitesse de réaction (mol/s.ml)
 R - constante des gaz parfaits (J/mol.K)
 T - température de réaction (°C)
 T_0 - température de la pièce (°C)
 T_{VANNE} - température de la vanne d'injection (°C)
 U_{mf} - vitesse minimale de fluidisation
 v_0 - vitesse superficielle du gaz (m/s)
 y_i - fraction molaire du composant i (-)
 y^0_i - fraction molaire initiale du composant i (-)
 X - conversion (-)
 w - vitesse superficielle du gaz (m/s)
 W - masse du catalyseur utilisée dans le réacteur (g)

- ϵ - porosité du lit (-)
 μ - viscosité du gaz (Pa.s)
 ρ_{app} - densité apparente du lit catalytique (g/ml)

INTRODUCTION

Contexte

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans le transport a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Cependant, ces études n'ont pas apporté une solution finale au problème de stockage de ce carburant de l'avenir.

Des chercheurs de l'Institution de Recherche d'Hydro-Québec ont proposé une solution originale: stocker l'hydrogène à l'aide d'hydrocarbures cycloparaffiniques qui par une déshydrogénation libéreraient l'hydrogène. Les hydrocarbures aromatiques résultant de la réaction pourraient être par la suite réhydrogénés. L'utilisation, par exemple du méthylcyclohexane, comme vecteur d'hydrogène implique deux réactions: déshydrogénation du méthylcyclohexane et hydrogénation du toluène.

Le groupe de recherche en catalyse et cinétique appliquée du département de génie chimique de l'Ecole Polytechnique, qui étudie depuis plusieurs années la déshydrogénation du méthylcyclohexane s'est penché récemment sur les problèmes liés à la réaction inverse, c'est-à-dire à l'hydrogénation du toluène.

Le projet de recherche qui fait l'objet de ce mémoire de maîtrise a pris naissance dans le cadre d'un projet thématique dont le but est, entre autre, le développement d'un nouveau procédé d'hydrogénation des

hydrocarbures aromatiques sur des aérogels en couche fluidisée. Il s'agit d'une nouvelle technologie mettant en oeuvre un nouveau matériau, les aérogels solides pulvérulents, obtenus par le séchage de précipités dans des conditions hypercritiques.

Objectifs

Dans le contexte mentionné, l'objectif principal de ce projet de recherche est déterminer la cinétique de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂ à l'aide d'un réacteur intégral.

Cet objectif est accompagné par 2 objectifs secondaires:

- caractériser le comportement des aérogels en lit fixe
- tester les résultats cinétiques sur l'aérogel Ni/SiO₂ fluidisé.

Méthodologie

Pour atteindre les objectifs fixés, on a effectué en premier lieu une recherche bibliographique critique couvrant principalement l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques sur les catalyseurs de nickel.

Le comportement des aérogels en lit fixe à froid a été évalué à l'aide d'un réacteur tubulaire en verre (7.5mm de diamètre intérieur). L'évolution de la perte de charge des couches d'aérogel a été mesurée en fonction de l'épaisseur de la couche, de la nature et de la vitesse du gaz.

Le comportement des aérogels à chaud, correspondant plus ou moins à la phase d'activation des aérogels utilisés comme catalyseurs, a été étudié dans un réacteur en acier inoxydable de 7.3mm de diamètre. L'évolution de la perte de charge a été mesurée en fonction de la température et de la nature du gaz. De plus, un bilan de masse et une analyse des gaz dégagés des aérogels ont été effectués.

L'étude cinétique de l'hydrogénation du toluène a été réalisée dans le réacteur tubulaire en acier inoxydable contenant un mélange d'aérogel Ni/SiO₂ et de la laine d'acier assurant un bon transfert de chaleur et de masse. La procédure adoptée est classique.

Enfin, les résultats cinétiques ont été testés sur l'aérogel Ni/SiO₂ fluidisé dans une unité pilote comportant un réacteur de pyrex 0.1m de diamètre.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 REVUE DES INFORMATIONS CONCERNANT LES AEROGELS

I-1.1 Introduction

L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques est généralement catalysée par les métaux du groupe VIII (1). Pour assurer cette catalyse, il est nécessaire de présenter ces métaux sous une forme très divisée pour que la surface accessible aux réactifs soit la plus grande possible.

Il y a plusieurs moyens pour atteindre une bonne dispersion (1). Par exemple, on peut préparer un catalyseur par mouillage d'un support par une solution du sel de métal.

Le choix du support est alors guidé par les impératifs suivants (1):

- il doit être inactif vis-à-vis des réactions parasites
- il doit être assez poreux pour que la vitesse de diffusion des réactifs et des produits au sein de la masse catalytique soit la plus élevée possible
- il doit être assez robuste pour résister aux contraintes mécaniques.

Pour le nickel on utilise très souvent comme support l'alumine (Al_2O_3) ou la silice (SiO_2).

Les catalyseurs (Ni/SiO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$) peuvent être préparés aussi par coprécipitation des hydroxydes correspondants au support et à la phase supportée à partir des sels de métaux choisis. La texture résultante des

solides dépend cependant beaucoup du solvant, du milieu de précipitation, de sa composition et du mode de séchage des gels imbibés de solvant (1).

L'opération de séchage des gels consiste à éliminer le solvant contenu dans les pores du solide. Si le séchage est réalisé à l'air à des température entre 100 et 200°C on obtient des solides de texture généralement peu développées; appelés XEROGELS (1). Dans ce cas, la texture du gel initial n'est pas conservée à cause de l'effet des forces de tension superficielle.

Pour éviter l'effondrement de la texture on doit faire appel à la méthode de l'autoclave. Dans ce cas l'élimination du solvant est effectuée à des températures supérieures à la température critique du solvant. Les solides obtenus de cette manière, appelés AEROGELS, sont très poreux, avec de grandes surfaces spécifiques (1).

I-1.2 Préparation de l'aérogel Ni/SiO₂

Pour la préparation de l'aérogel Ni/SiO₂, tel que décrit par Teichner et col. (2), on utilise des substances organométalliques. En premier lieu, on prépare une solution saturée d'acétate de nickel par dissolution de ce sel dans du méthanol. Ensuite, la solution méthanolique d'acétate de nickel est mélangée à une quantité connue d'orthosilicate de méthyle dissous aussi dans le méthanol. Enfin une

quantité stoechiométrique d'eau est ajoutée à la solution méthanolique pour provoquer l'hydrolyse des deux sels. L'aérogel ainsi obtenu est placé dans l'autoclave afin d'évacuer le solvant dans des conditions hypercritiques ($T > 242^{\circ}\text{C}$).

Dans le cas où l'autoclave a été rempli de l'hydrogène le nickel est à la sortie de l'autoclave, à l'état métallique (aérogel gris), mais il s'oxyde à l'air et devient vert dû à la formation de NiO .

I-1.3 Caractéristiques du catalyseur Ni/SiO_2

L'aérogel de Ni/SiO_2 avec lequel l'étude a été effectuée, a été préparé à l'Université Claude Bernard de Lyon en France. Ses caractéristiques sont les suivantes:

rapport atomique Ni/Si	0.17
rapport massique $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Si})$	0.265
surface spécifique	620 m^2/g
masse volumique	66 kg/m^3
diamètre moyen des particules.....	$\leq 20 \mu\text{m}$

I-1.4 Utilisation des aérogels

Les aérogels comme les solides hautement dispersés peuvent modifier certaines propriétés physiques des systèmes liquides simplement par leur addition dans ces

systèmes.

L'aérogel de silice est déjà utilisé pour épaissir des huiles, des lubrifiants, des lotions pharmaceutiques et aussi pour gélifier l'eau pure (3).

Les aérogels peuvent aussi être utilisés comme radiateurs dans les détecteurs Cérenkov pour la détermination de la nature élémentaire et isotopique des noyaux cosmiques de grande énergie (4).

Gardès (5) a utilisé l'aérogel nickel dispersé sur l'oxyde de molybdène comme électrode dans les piles à combustible.

Enfin, les aérogels sont utilisés comme catalyseur ou support de catalyseur:

- l'aérogel $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ catalyse l'oxydation partielle de l'isobutylène (6),
- les aérogels métal sur oxyde sont de bon catalyseurs pour l'hydrogénation - déshydrogénation (6),
- l'aérogel cuivre sur alumine a été utilisé pour l'hydrogénation de polyoléfines (7), (8).

I-1.5 Comportement des aérogels en lit fixe

En faisant percoler un gaz à travers une couche de particules sphériques on observe que la perte de charge est une fonction de la vitesse superficielle du gaz. Si on considère que le nombre de Reynolds est inférieur ou égal

à 20 on peut appliquer l'équation de Blake-Kozeny (9)

$$\Delta P/L = 150 \cdot v_0 \cdot \mu \cdot (1-\epsilon)^2 / D_p^2 \cdot \epsilon^3$$

où la porosité du lit de particules (ϵ) est définie par

$$\epsilon = 1 - (V_s/V)$$

V_s = volume de toutes les particules

V = volume du lit

L'utilisation des aérogels en lit fixe demande des précautions spéciales. En effet les particules d'aérogel ont tendance à se compacter. Ce compactage résulte soit de l'effet de vibration du réacteur dans lequel les aérogels se trouvent ou de la poussée du gaz (mélange réactionnel). De plus, il faut remarquer qu'il n'est pas possible d'appliquer, pour l'étude cinétique, les techniques classiques pour s'affranchir des effets de la diffusion externe et interne (1). En effet comme pour tout solide pulvérulent on ne peut pas diviser les grains inexistants d'aérogel.

I-1.6 Comportement des aérogels en lit fluidisé

Geldart (10) a proposé une classification des poudres (particules) basée principalement sur une approche empirique. Il a identifié quatre groupes: A, B, C, D.

Selon cette classification, les particules d'aérogel appartiennent au groupe C. Les particules du groupe C sont caractérisées par des forces interparticulaires beaucoup

plus grandes que les forces hydrodynamiques, ce qui ne permet pas habituellement une bonne qualité de fluidisation (10). Des chemins préférentiels se forment spontanément.

Cependant pour les aérogels, lorsque la vitesse superficielle du gaz est très largement en excès par rapport à la vitesse minimale de fluidisation prévue pour les particules initiales, suite à une première tendance à l'emportement en masse, les particules se regroupent en agglomérats qui confèrent à la couche ainsi formée une excellente fluidisabilité (11).

I-2 REVUE DES INFORMATIONS CONCERNANT L'HYDROGENATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

I-2.1 Aspect thermodynamique

Pour l'étude cinétique, il est important d'opérer à des conditions où la conversion à l'équilibre thermodynamique est, pour une pression donnée, proche de 100%.

Pépin (12) a tracé des courbes de la conversion en fonction de la température pour différentes valeurs de α ($\alpha = N^{\circ}_{H_2}/N^{\circ}_{TOL}$). L'analyse de ces courbes qui sont présentées sur la figure 1, permet de spécifier les conditions sous lesquelles il faut réaliser l'hydrogénation

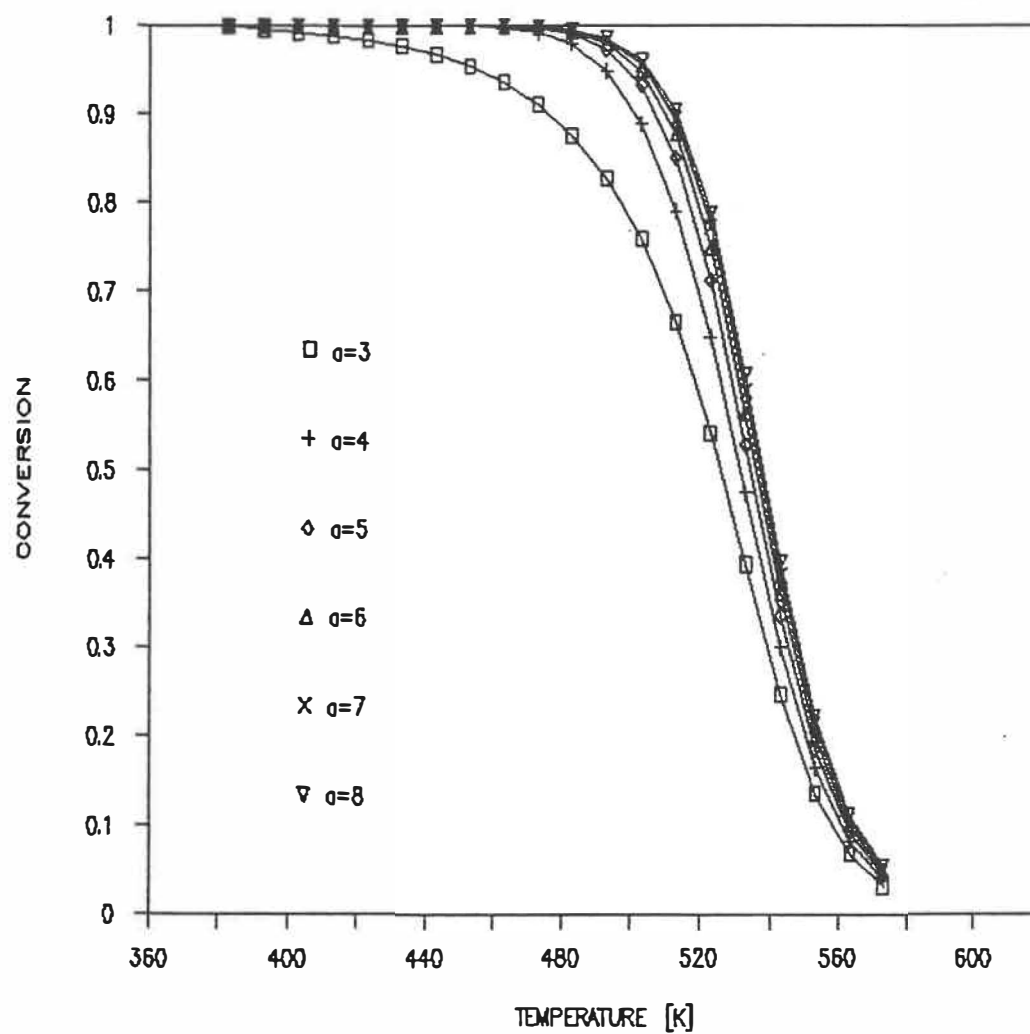


FIGURE 1 : Conversion en fonction de la température

du toluène.

Puisque la réaction est exothermique, on constate que la conversion à l'équilibre thermodynamique diminuera avec l'augmentation de la température. De plus, on peut remarquer que pour $a > 4$, la conversion est meilleure pour une température donnée. Donc, pour obtenir de bonnes conversions, il faut se situer à des températures inférieures à 490°K, et opérer avec l'hydrogène en excès.

I-2.2 Aspect cinétique

I-2.2.1 Choix du catalyseur

Les catalyseurs d'hydrogénation sont nombreux et très différents du point de vue activité et sélectivité (1).

Pour l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques on utilise généralement: Pt, Pd, Ni, Co, Rh. Le Platine est très actif pour l'hydrogénation complète mais il est aussi très sensible aux impuretés. Son prix fait qu'on lui préfère très souvent le Nickel, dont l'activité est tout aussi bonne. Le Palladium peut être utilisé pour les hydrogénations partielles du cycle aromatique. Le Rhodium (Rh) et le Ruthenium (Ru) sont utilisés lorsque l'hydrogénolyse est à éviter. Le Rh s'emploie en général à basses températures et pressions, contrairement au Ru.

Pour l'hydrogénation du toluène, on a choisi un nouveau type de catalyseur: l'aérogel Ni/SiO₂. Les avantages d'un tel solide utilisé comme catalyseur ou support peuvent être résumés comme suit:

- la surface active disponible est très grande,
- le taux de vide dans les particules est formé par un grand nombre de macropores et de mésopores ce qui facilite l'accès des réactifs aux sites actifs et le dégagement des produits.

I-2.2.2 Modèles cinétiques

Bien que l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques en phase vapeur ait fait l'objet de nombreux travaux, peu de chercheurs se sont intéressés à l'hydrogénation du toluène. Par contre, dans le domaine de l'hydrogénation du benzène, il y a beaucoup de données bibliographiques. Dans ce chapitre, les études concernant le benzène seront présentées avec les données bibliographiques concernant l'hydrogénation du toluène selon l'ordre chronologique.

La plupart des auteurs indiquent que pour l'hydrogénation du benzène la vitesse de réaction peut être exprimée par:

$$r = k P_{\text{BEN}}^{n1} P_{\text{H}_2}^{n2}$$

Le tableau 1 résume tous les ordres de réaction,

c'est-à-dire les constantes n_1 et n_2 à divers températures, qu'on peut trouver dans la littérature.

Germain et coll. (18) ont étudié l'hydrogénation du benzène sur un catalyseur nickel-alumine dans un réacteur continu par la méthode des vitesses initiales en faisant varier indépendamment les pressions partielles de benzène (5.07-28.37kPa) et d'hydrogène (10.13-91.20kPa) à des températures de 120 à 192°C.

Ces mêmes auteurs confirment que l'ordre de réaction par rapport au benzène croît avec la température. L'ordre par rapport à l'hydrogène croît avec la température et décroît avec la pression partielle d'hydrogène.

De plus ces mêmes auteurs supposent que l'hydrogénation catalytique du benzène est nettement inhibée par le cyclohexane (produit de la réaction) et que la vitesse de réaction diminue très rapidement avec le taux de conversion.

L'ensemble de données de Germain ne peut pas être représenté par une relation cinétique simple (du type de Langmuir ou du type en puissance) donc il est difficile de trouver une idée précise du mécanisme de la réaction. On peut toutefois dire que le benzène et l'hydrogène sont adsorbés sur le catalyseur, le premier plus que le second.

Kehoe et Butt (19) ont étudié la cinétique d'hydrogénation du benzène sur nickel-Kieselguhr mélangé avec de la laine d'acier dans un réacteur différentiel en

TABLEAU 1 : Ordres de réaction à diverses
températures

Auteurs	Cataly- seur	Tempéra- ture [C]	Ordre de réaction par rapport	
			au benzène	à l'hydrogène
Herbo C. (13)	Ni/BeO	T < 180 T > 180	0 1	1 0
Alchudzhan A.A. (14)	Ni	100-227	1 $50.66 > P_{BEN}$ 0 $50.66 < P_{BEN} < 81.06$	0 1
Nicolai J. (15)	Ni/Kies.	70 180 300 70 210 260 300	0.3 0.4 0.8 $1.32 < P_{BEN} < 3.95$	0.4 0.9 1.2 0 $3.17 < P_{H_2} < 65.86$
Flid R.M. (16)	Ni/Al ₂ O ₃	170-180	0	1
Ross R.A. (17)	Ni/SiO ₂	40-170	0 $8.11 < P_{BEN} < 20.27$	2

(P_{H_2} , P_{BEN} = kPa)

faisant varier la fraction molaire de benzène (0.0-0.16) à des températures de 60 à 185°C .

Ils ont trouvé que l'ordre de réaction par rapport au benzène change continuellement de 0 (grandes concentrations de benzène, basses températures) à 1 en augmentant la température ou en diminuant la concentration de benzène.

Selon ces mêmes auteurs la vitesse de réaction peut être exprimée par:

$$r = \frac{k^0 K^0_I \exp[(-Q-E)/R T] P_{BEN} P_{H_2}}{(1+K^0_I \exp(-Q/R T) P_{BEN})}$$

ce qui correspond au mécanisme de Rideal.

Sica et coll. (20) ont étudié l'hydrogénation du benzène sur le catalyseur au nickel à des températures de 100 à 150°C des pressions partielles de benzène 8.11-15.20kPa dans un microréacteur.

Pour la vitesse de réaction ils ont proposé l'équation suivante:

$$r = k_0 P_{H_2}^{1.25} C_{BEN}^{0.3}$$

De plus, ces mêmes auteurs ont montré que le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood représente bien cette hydrogénation.

Mamaladze et coll. (21) ont hydrogéné le toluène sur un catalyseur au nickel-oxyde de zinc dans un réacteur tubulaire à la température de 157 à 270°C en utilisant une pression partielle de toluène de l'ordre de (4.80-18.53kPa) et la pression partielle d'hydrogène de (49.73-95.99kPa).

Pour cette région, ils ont trouvé que la vitesse de réaction peut être exprimée par :

$$r = k P_{\text{TOL}}^{0.5} P_{\text{H}_2}^3$$

Miradotos et coll. (22) ont étudié la cinétique d'hydrogénation du benzène sur nickel/silice à basses températures ($T < 400^\circ\text{K}$). Ils ont montré que la plupart de la surface de nickel est recouverte par l'hydrogène physisorbé. Par contre, le benzène est chimisorbé seulement sur les sites actifs qui sont formés par quatre atomes de nickel (1% de surface de nickel).

Pour la vitesse de réaction, ils ont trouvé l'équation :

$$r = k (1 - \theta_{\text{H}_2})^4 P_{\text{H}_2} (P_{\text{BEN}})^\epsilon$$

où θ_{H_2} = degré de recouvrement de la surface de nickel

ϵ = ordre par rapport au benzène .

Ces mêmes auteurs considèrent que l'étape limitante est la réaction de surface entre le benzène chimisorbé et l'hydrogène gazeux, mais ils ne sont pas convaincus que le mécanisme de Rideal gouverne la réaction.

D'après eux, le benzène adsorbé peut aussi réagir avec une molécule d'hydrogène aussi adsorbée pour former un complexe adsorbé et qui réagit lui-même avec l'hydrogène gazeux.

I-2.2.3 Choix du réacteur

Le réacteur utilisé pour l'étude cinétique d'une réaction chimique catalysée par un solide, doit posséder de nombreuses qualités. Dans le cas idéal, ce réacteur devrait être parfaitement isotherme et devrait permettre l'exploration d'un large domaine de taux de conversion et de températures. En plus, il devrait assurer des temps de séjour bien définis et une analyse des résultats expérimentaux facile. En régime permanent, il devrait permettre l'évaluation de l'activité du catalyseur avec le temps (désactivation).

Il existe plusieurs types de réacteurs qui sont couramment utilisés dans les laboratoires pour les études cinétiques: le réacteur tubulaire différentiel, le réacteur type réservoir parfaitement agité et le réacteur tubulaire intégral.

Le tableau 2 résume les avantages et les inconvénients des différents réacteurs cités ci-dessus (8).

Notre choix s'est fixé sur un réacteur tubulaire intégral à lit fixe. Il s'adaptait bien au montage expérimental déjà existant et de plus ses caractéristiques convenaient bien à l'étude envisagée avec l'aérogel Ni/SiO_2 .

TABLEAU 2 : Avantages et inconvénients de différents réacteurs pour l'étude cinétique

A = analyse de résultats

I = isothermicité

T = temps de séjour

D = étude de la désactivation

C = problèmes de construction

Type de réacteur	A	I	T	D	C
Différentiel	F-M	M-B	M	F	B
Tubulaire intégral	B	F-M	M	F	B
Réacteur type réservoir - Carberry - Berty	B M-B	B B	M-B B	F B	M-B F-M
Pulsion	B	M-B	F	F	B

B = bon

M = moyen

F = faible

I-2.2.4 Réacteur intégral à lit fixe

Le type du réacteur intégral à lit fixe permet de faire varier la conversion sur une grande gamme en modifiant les débits d'alimentation, la quantité du catalyseur ou la température.

Le réacteur intégral pose souvent de gros problèmes au niveau de l'isothermicité, surtout pour des réactions fortement exothermiques (1). On peut parfois y remédier en diluant le lit catalytique avec des solides inertes, bons conducteurs de chaleur.

Pour ce type de réacteur la vitesse de réaction ne peut pas être obtenue directement des données cinétiques. Il faut alors intégrer les équations de vitesse pour obtenir des conversions comparables aux résultats expérimentaux ou dériver les résultats pour obtenir la vitesse (1).

Le modèle de base pour un réacteur tubulaire intégral est le modèle uni-dimensionnel pseudo-homogène appelé aussi écoulement piston. En considérant le cas de l'hydrogénation du toluène, avec le toluène comme réactif limitant, la vitesse de réaction s'exprime de la manière suivante:

$$r = dX / d(W/F^0_{TOL})$$

ou

$$W/F^0_{TOL} = \int_0^X (1/r) dX$$

A l'aide des points expérimentaux un graphique de la conversion X en fonction du temps de contact W/F_{TOI} permet de déterminer la vitesse de réaction r . Cette dernière correspond à la pente en chacun des points.

I-2.2.5 Conception du réacteur tubulaire intégral

En catalyse de contact, il est généralement reconnu qu'une réaction se produit selon les sept étapes suivantes (23):

1. Diffusion des réactifs gazeux à la surface du catalyseur.
2. Diffusion interne du gaz dans les pores du catalyseur.
3. Chimisorption du gaz sur les sites actifs.
4. Réaction chimique en surface.
5. Désorption des produits de la réaction.
6. Diffusion des produits dans les pores.
7. Diffusion des produits du catalyseur vers l'extérieur.

La résultante des divers taux des étapes 1 à 7 représente le taux global de la réaction. Pour obtenir la cinétique chimique, il faut donc s'affranchir des étapes 1, 2, 6 et 7. Ceci peut être réalisé en choisissant judicieusement les conditions opératoires et les dimensions du réacteur.

Perrier (24) et Chaouki (8) ont résumé les critères

qui peuvent servir de guide dans les conceptions d'un réacteur tubulaire intégral dans lequel l'écoulement se rapproche le plus possible de l'écoulement piston.

D'après ces mêmes auteurs, les sources les plus importantes de déviation à l'écoulement piston sont identifiées par les facteurs suivants:

1. Gradients radiaux de vitesse d'écoulement.
2. Dispersion axiale causée par la turbulence, la diffusion moléculaire et le mixage convectif d'un de fluide à l'autre.
3. Diffusion radiale.

En plus, il faut éviter autant que possible d'avoir une grande différence de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur. Sinon, il n'est plus possible de prendre la pression du réacteur comme constante (ou même de prendre une pression moyenne entre l'entrée et la sortie).

Toujours dans l'optique de la conception du réacteur tubulaire intégral, après avoir minimiser les gradients de vitesse, la dispersion axiale et la diffusion radiale, il faut s'assurer que les gradients de concentration et de température entre la phase gazeuse et la phase solide (gradients interfaciaux) de même que les gradients intra-particulaires soient négligeables.

Après avoir obtenu l'expression de la vitesse de

réaction en supposant qu'à priori les mesures obtenues représentent la cinétique vraie, tous les critères de conception du réacteur tubulaire intégral ont été vérifiés. Les résultats du calcul sont présentés en annexe 1.

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT DES AEROGELS EN LIT FIXE

II-1 ETUDE DU COMPORTEMENT DES AEROGELS EN LIT FIXE A FROID

II-1.1 Montage expérimental

Pour l'étude du comportement des aérogels en lit fixe à froid on a utilisé le montage expérimental illustré à la figure 2.

Le gaz (hydrogène ou air) contenu dans une bonbonne sous pression, passe d'abord par un détendeur, puis par un purificateur et enfin par un rotamètre à bille. Le débit de gaz est contrôlé par une vanne micrométrique et il est mesuré par un débitmètre à gaz.

L'aérogel est placé dans un tube en verre de diamètre intérieur de 9.0mm et maintenu en place par deux bouchons de laine d'acier. Pour éviter que le lit d'aérogel avec les bouchons se déplace, on a utilisé une spirale d'acier.

II-1.2 Données expérimentales et analyse

Le comportement de 0.183g d'aérogel Ni/SiO_2 formant, selon l'expérience, des couches (lits catalytiques) de diverses densités, est représenté sur les figures 3,4,5,6,7.

La figure 3 montre l'évolution de la perte de charge du lit d'aérogel en fonction du temps. Pour une couche de 30mm ($\rho_{app} = 0.096 \text{ g/ml}$) les courbes w_1 , w_2 , w_3

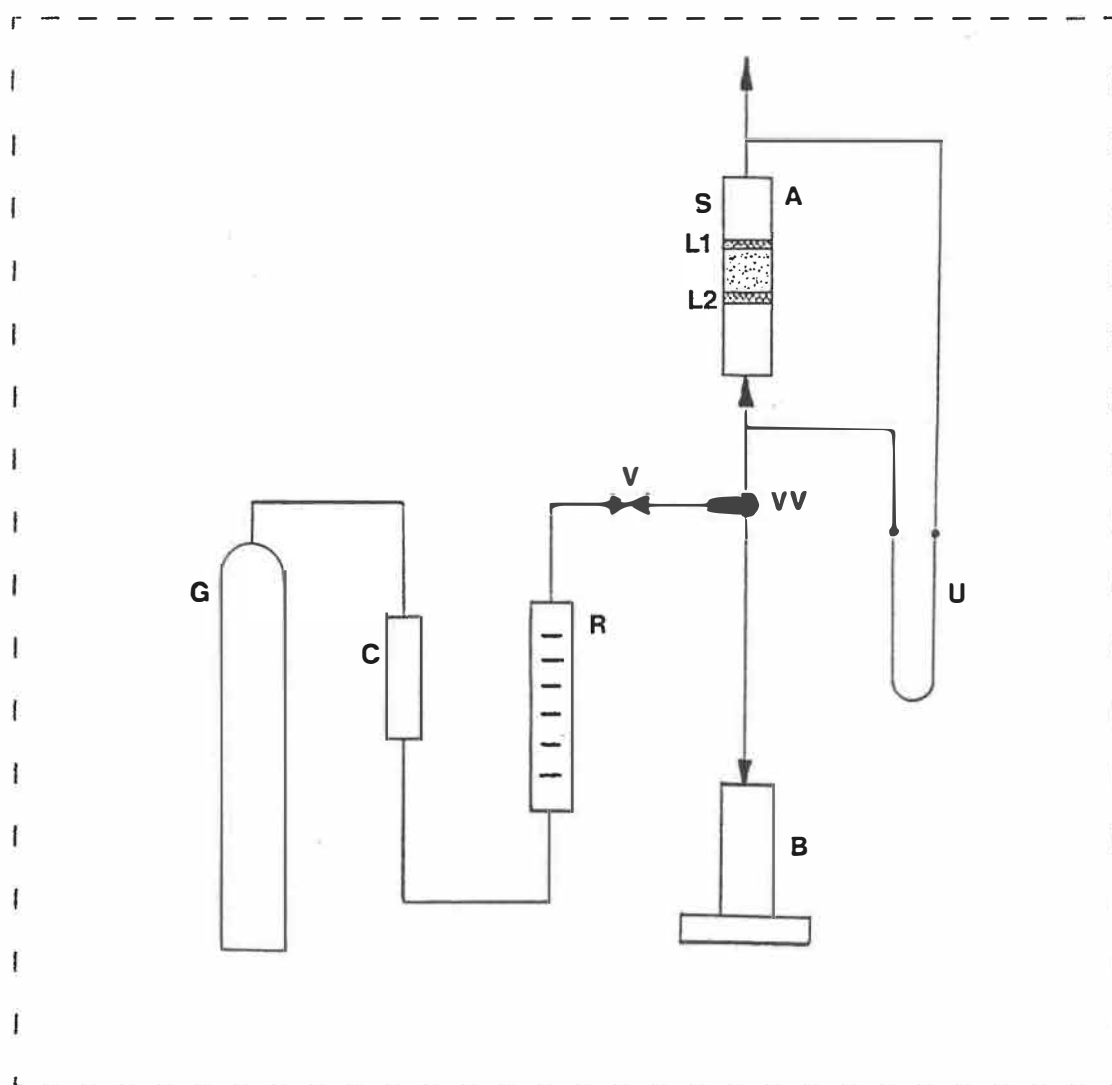


FIGURE 2 : Schéma du montage expérimental pour
l'étude du comportement des aérogels
à lit fixe et à froid

LEGENDE DE LA FIGURE 2

A	tube en verre
B	débimètre à gaz
C	purificateur de l'hydrogène
G	gaz comprimé (hydrogène , air)
L1,L2	laine d'acier
R	rotamètre
U	manomètre à mercure
S	spirale d'acier
VV	vanne à trois voies
V1	vanne micrométrique

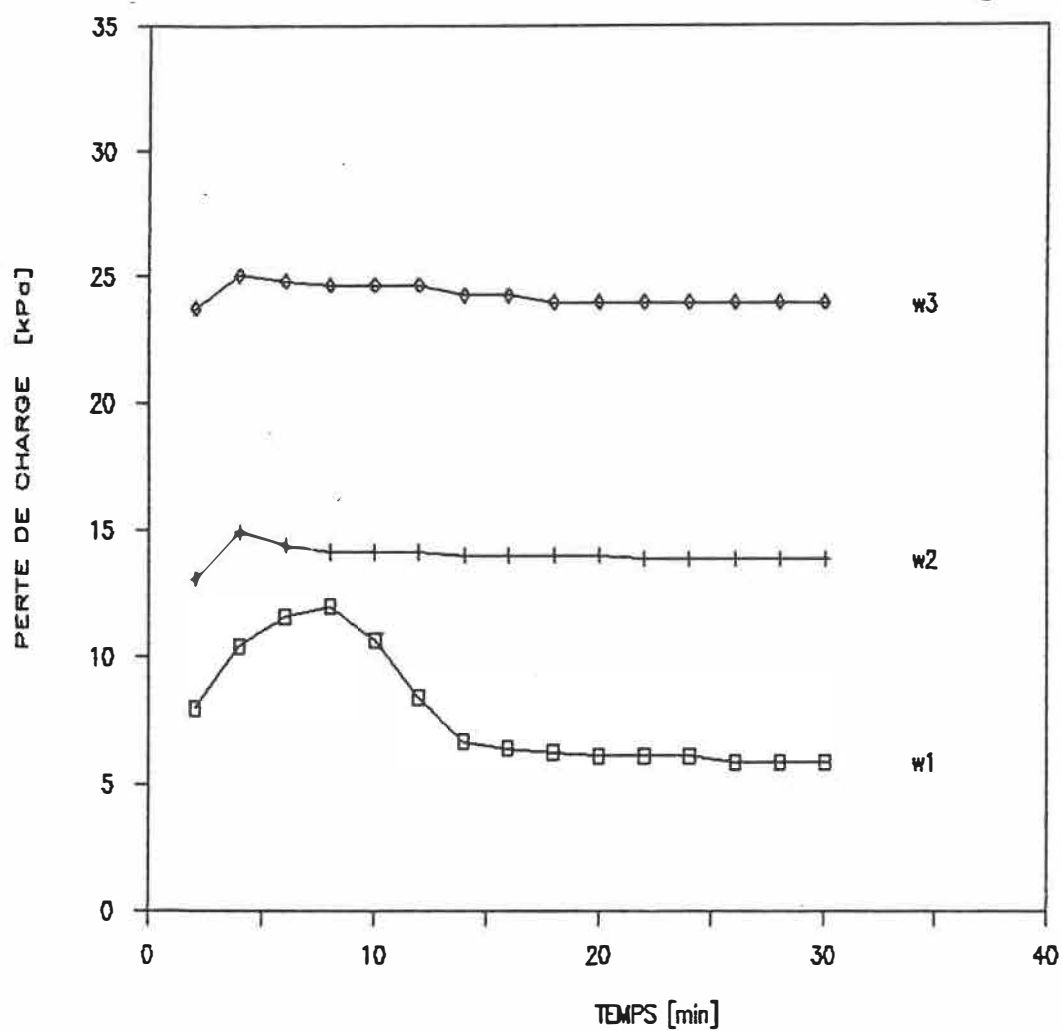


FIGURE 3 : Evolution de la perte de charge
d'un lit d'aérogel avec le temps
($w_1 < w_2 < w_3$)

représentent des expériences successives, réalisées avec différentes vitesses du gaz.

De la figure 3, on constate que la perte de charge augmente puis diminue jusqu'à atteindre une valeur constante dans le temps. Ce comportement peut être expliqué par un réarrangement interne du lit, c'est-à-dire réarrangement des particules d'aérogel, sous la poussée du gaz. Chaque fois que la poussée du gaz (vitesse superficielle du gaz) augmente le lit a tendance à se réarranger de nouveau afin de minimiser la résistance qu'il offre au courant gazeux. Evidemment le lit subit un réarrangement très important lors de la première percolation du gaz (courbe w_1).

De la figure 4, on constate que le réarrangement du lit d'aérogel n'est pas un état réversible. En effet la structure du lit, résultant du réarrangement se conserve si on arrête la percolation ou si on utilise une vitesse superficielle du gaz inférieure à celle pour laquelle le lit s'est réarrangé.

La figure 5 montre la perte de charge du lit réarrangé en fonction de la vitesse superficielle du gaz. On constate que pour les trois densités apparentes données (ρ_{app}) la perte de charge évolue avec la vitesse superficielle du gaz selon la loi de Blake-Kozeny utilisée pour caractériser l'écoulement dans des milieux poreux. Les faibles différences entre les points obtenus en augmentant la vitesse superficielle du gaz et ceux obtenus en diminuant

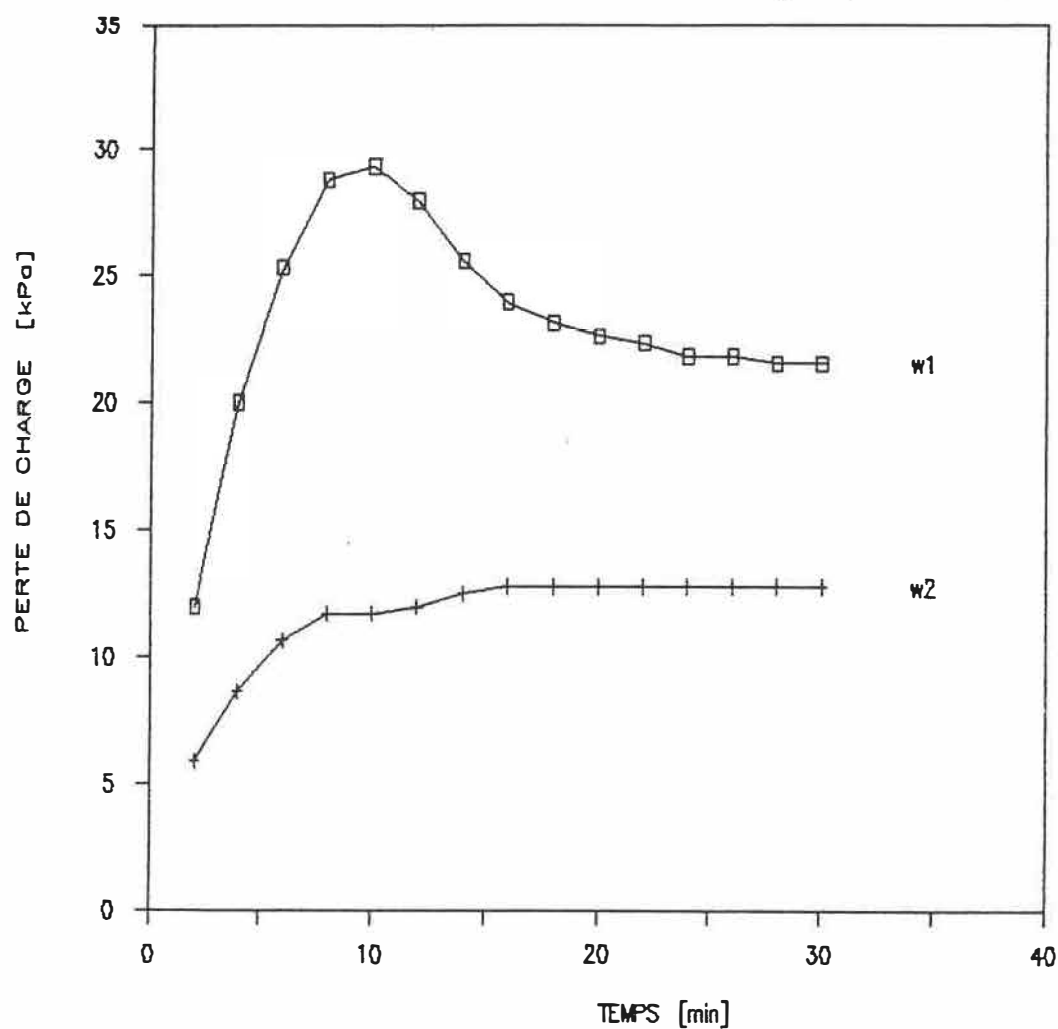


FIGURE 4 : Evolution de la perte de charge
d'un lit d'aérogel avec le temps
($w_1 > w_2$)

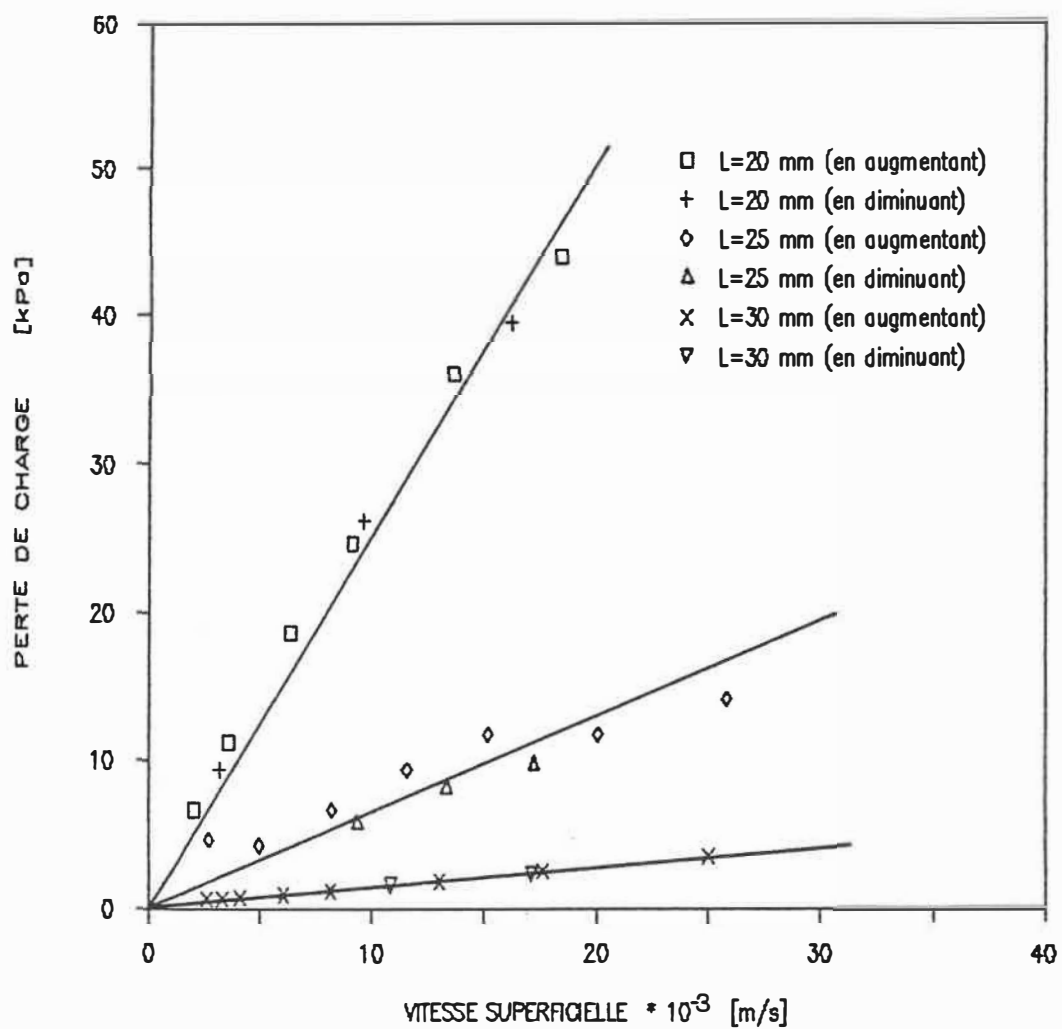


FIGURE 5 : Dépendance de la perte de charge sur
la vitesse superficielle du gaz
(L = longueur du lit)

Pour L=30mm $\rho_{app}=0.096\text{g/ml}$

L=25mm $\rho_{app}=0.115\text{g/ml}$

L=20mm $\rho_{app}=0.144\text{g/ml}$

cette vitesse peuvent s'expliquer par le réarrangement de la couche d'aérogel qui se produit lorsqu'on augmente la poussée du gaz.

De plus, on peut constater que chaque augmentation de la densité apparente (diminution de la longueur de la couche) des aérogels change leur perméabilité représentée par leur porosité.

La figure 6 présente la perte de charge du lit par unité de longueur ($\Delta P/L$) en fonction du coefficient de compactage α , pour la vitesse superficielle du gaz de 0.008m/s. Le coefficient de compactage est défini:

$$\alpha = V_{i0}/V_{r1}$$

où V_{i0} = volume initial du lit

V_{r1} = volume réel du lit compacté.

La différence de perte de charge obtenue en faisant percoler différents gaz à travers la même couche d'aérogel réarrangée (figure 7a) peut être expliquée uniquement par la nature des gaz (viscosité) sans déroger à la loi de Blake-Kozeny qui suppose une porosité constante (figure 7b).

Toutes les données expérimentales sont reportées en détail sous forme de tableau en annexe 2.

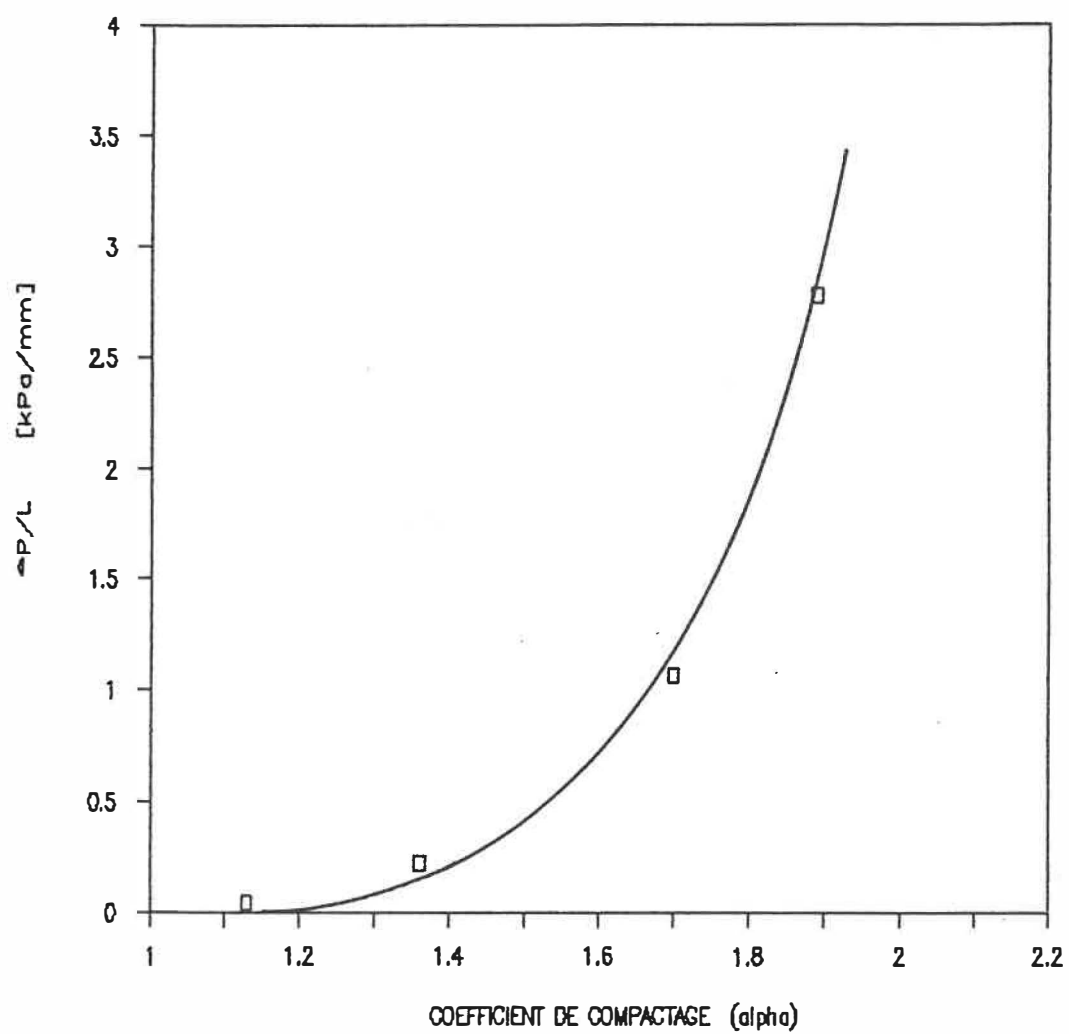


FIGURE 6 : La perte de charge par unité de longueur ($\Delta P/L$) en fonction du coefficient de compactage (α)

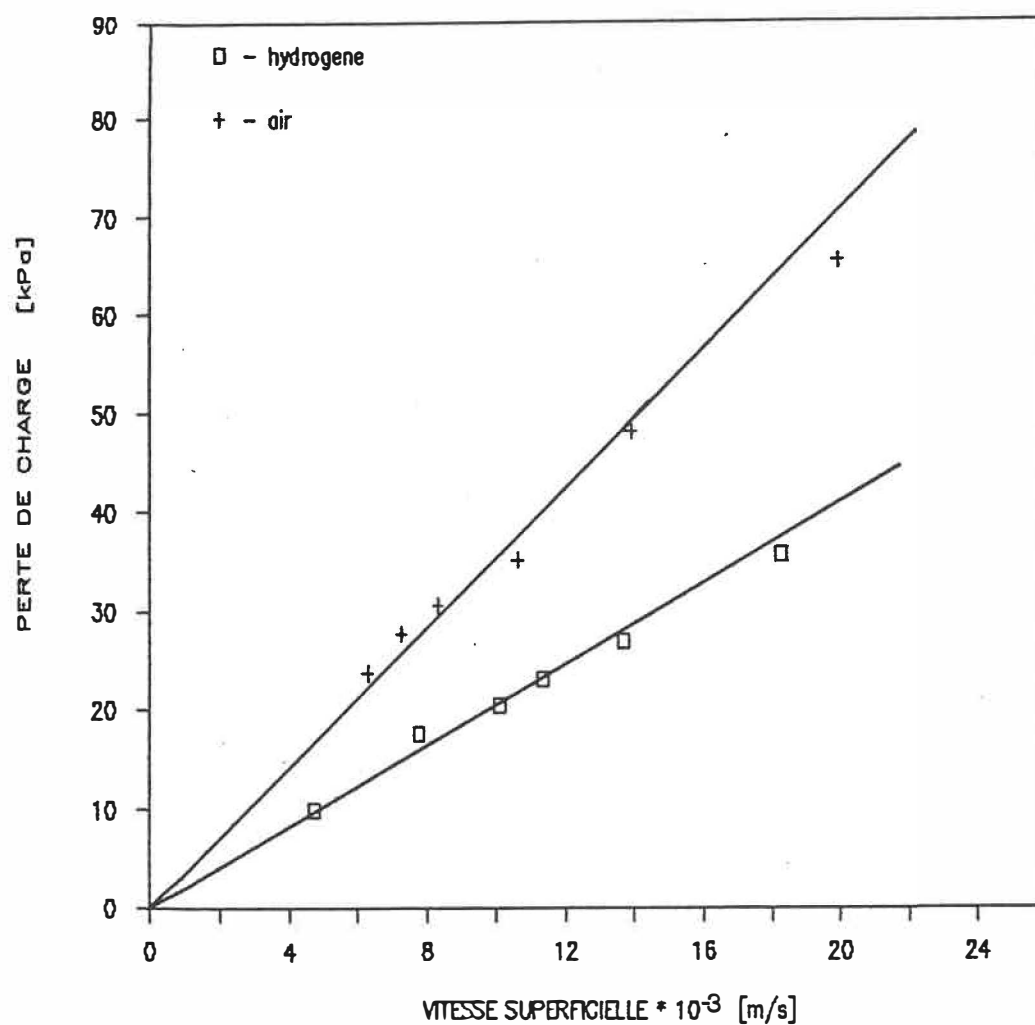


FIGURE 7a: Dépendance de la perte de charge
sur la nature du gaz

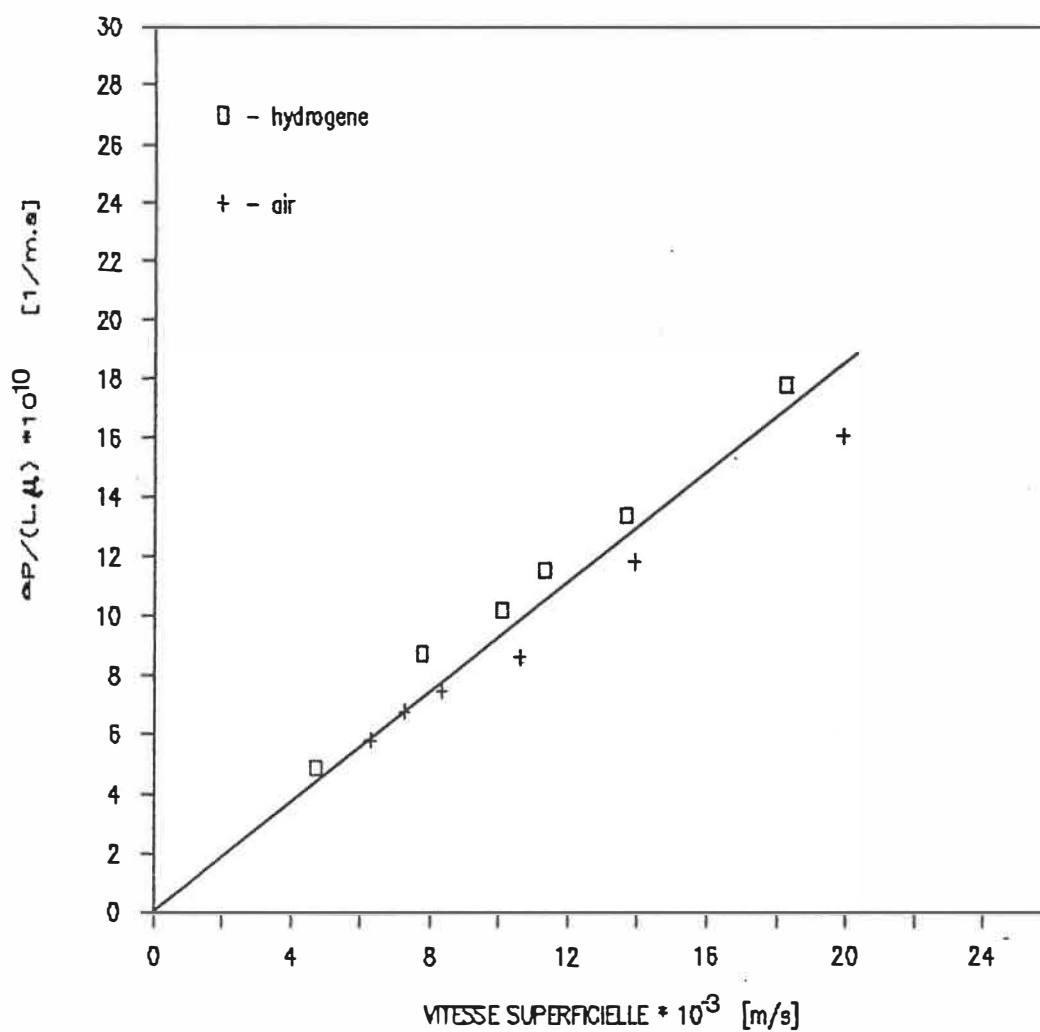


FIGURE 7b: Dépendance de $\Delta P / (L \cdot \mu)$ sur la vitesse superficielle du gaz

II-2 TRAITEMENT THERMIQUE

II-2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour le traitement thermique des aérogels est illustré à la figure 8.

Après avoir passé par un détendeur, un purificateur et un rotamètre à bille, le gaz (hydrogène, air, azote) entre dans une section de conduite en spirale jouant le rôle de préchauffeur.

L'aérogel est placé dans un tube en acier inoxydable de 0.23m de longueur et de 7.3mm de diamètre. Pour maintenir l'aérogel en place deux bouchons de laine d'acier ont été utilisés. Un thermocouple de chromel-alumel mesurant la température à l'intérieur du tube, évite le déplacement du lit d'aérogel. Le tube rempli d'aérogel et la section de préchauffage sont placés dans une boîte isolée, chauffée à l'aide d'un élément chauffant relié à un contrôleur de température.

La pression à l'entrée du réacteur est mesurée soit par un manomètre à mercure (jusqu'à la pression 101kPa) ou par un manomètre type Bourdon (jusqu'à la pression 606kPa). Un second manomètre à mercure permet de mesurer la pression à la sortie du réacteur donnant ainsi la possibilité de calculer la perte de charge du lit .

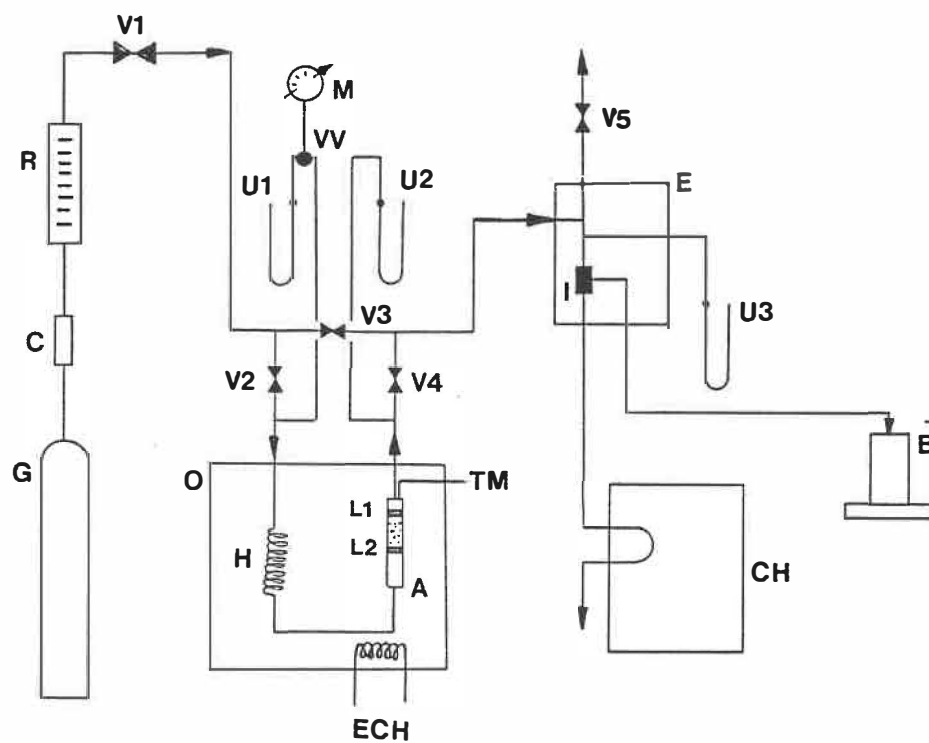


FIGURE 8 : Schéma du montage expérimental
pour l'étude de traitement thermique

LEGENDE DE LA FIGURE 8

A	tube en acier
B	débitmètre à gaz
C	purificateur de l'hydrogène
G	gaz comprimé (hydrogène, air, azote)
E	boite d'échantillonnage
I	vanne d'injection
L1,L2	laine d'acier
M	manomètre
CH	section d'analyse
H	section de préchauffage
R	rotamètre
O	boite de chauffage
TM	thermocouple pour la régulation de température
U1,U2	manomètres à mercure
U3	manomètre à eau
VV	vanne à trois voies
V1-5	vannes micrométriques
ECH	élément chauffant

La boîte d'échantillonnage ainsi que la section d'analyse utilisées aussi lors de l'étude cinétique seront illustrés et discutés plus loin dans le texte (voir chapitre III).

Il faut cependant remarquer que l'évaluation des gaz résultant du traitement thermique était effectuée à l'aide d'une colonne chromatographique de 1.52m de longueur remplie de tamis moléculaire (5A - 60/80).

Le débit du gaz est mesuré à la sortie de l'appareillage par un débitmètre à gaz.

II-2.2 Résultats expérimentaux et discussion

Le traitement thermique a été réalisé en augmentant la température du lit d'aérogel de la même façon que pendant l'activation du catalyseur (voir III-1.4). On enregistrait l'évolution de la perte de charge de la couche d'aérogel en fonction de la température.

De la figure 9 qui représente le traitement d'une couche d'aérogel Ni/SiO₂ bien compactée ($\rho_{app}=0.257\text{g/ml}$), on peut constater dans le cas de l'hydrogène, (courbe a) qu'aux alentours de 250°C, la perte de charge très élevée commence à diminuer. Cette diminution s'accroît après 300°C. Finalement à 400°C la perte de charge de la couche est de quelques mmHg seulement.

Un comportement similaire est observé lors du

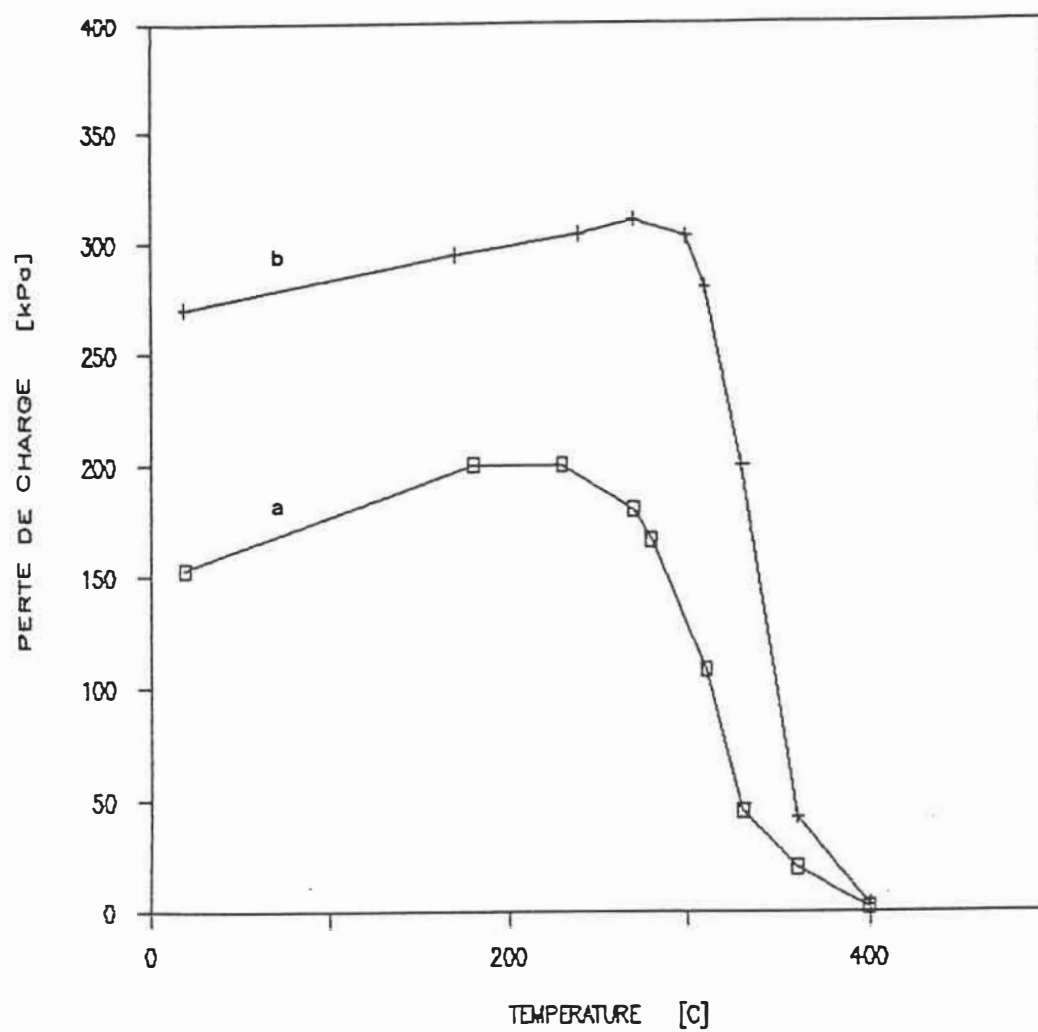


FIGURE 9 : Evolution de la perte de charge
d'une couche d'aérogel très compactée
avec le température
a : avec l'hydrogène
b : avec l'azote

traitement à l'azote (courbe b), sauf que la perte de charge commence à diminuer seulement à 300°C. En somme, on constate qu'à l'aide du traitement thermique (hydrogène, azote) la couche d'aérogel quasi imperméable se transforme en couche de très grande perméabilité. Par le traitement thermique on a créé une nouvelle porosité. Des résultats identiques ont été obtenus en traitant d'autres aérogels : Al_2O_3 , $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 .

Pour vérifier que la structure des couches d'aérogel avec la nouvelle porosité est irréversible, on a soumis ces couches à des poussées variables de gaz. Les résultats sont présentés sur la figure 10. On constate que la perte de charge de couches avec la nouvelle porosité suit parfaitement la loi de Blake-Kozeny valable pour une porosité constante.

Afin d'élucider quelque peu les causes de l'apparition de la nouvelle porosité résultant du traitement thermique à l'hydrogène, on a effectué des bilans de masse sur les aérogels traités, et analysé les gaz se dégageant lors du traitement. De plus, nous avons fait le bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO_2 sec traité thermiquement de la même façon et le bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO_2 séché au préalable à 150°C dans un four. Les résultats sont réportés aux tableaux 3, 4 et 5.

On peut constater que le traitement thermique agit aussi sur la composition chimique de l'aérogel. En effet,

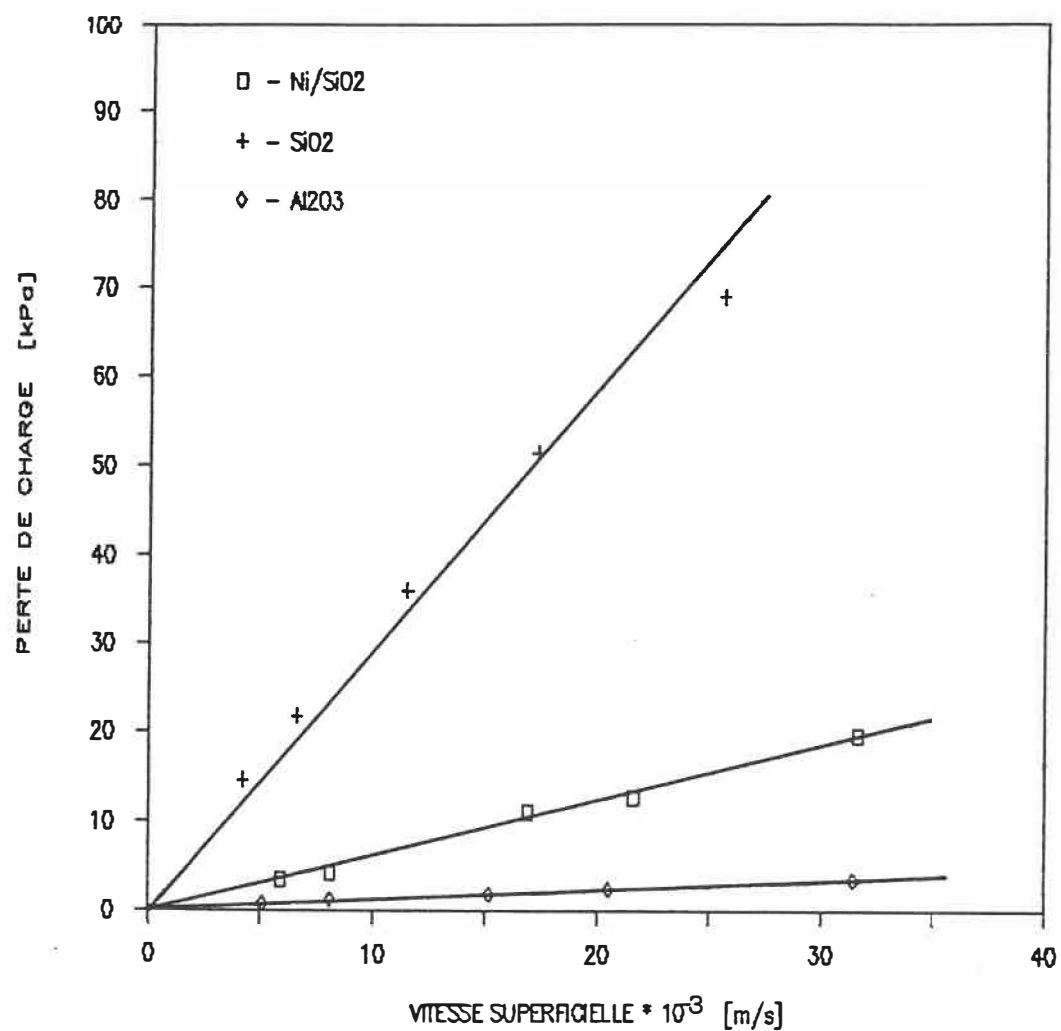


FIGURE 10 : Dépendance de la perte de charge
d'une couche d'aérogel
sur la vitesse superficielle du gaz
(après activation)

TABLEAU 3 : Bilan de masse sur les aérogels
traités thermiquement

AÉROGEL	ρ_{app} [g/ml]	GAZ	$M_{initial}$ [g]	PERTE DE MASSE	
				[g]	[%]
Ni/SiO ₂	0.148	azote	0.960	0.096	10.00
Al ₂ O ₃	0.120	azote	0.973	0.168	17.27
SiO ₂	0.119	azote	0.756	0.063	8.33
SiO ₂	0.355	H ₂	0.235	0.021	8.94
Al ₂ O ₃	0.410	H ₂	0.326	0.054	16.56
Ni/SiO ₂	0.146	H ₂	1.391	0.171	11.86

TABLEAU 4 : Bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO₂
(sec) traité thermiquement

$M_{initial}$ [g]	PERTE DE MASSE		EAU CAPTEE		GAZ DEGAGE
	[g]	[%]	[g]	[%]	
1.213	0.073	6.02	0.039	3.22	méthane

TABLEAU 5 : Bilan de masse sur l'aérogel Ni/SiO₂
séché au préalable à 150°C

$M_{initial}$ [g]	PERTE DE MASSE	
	[g]	[%]
1.391	0.074	5.32

l'eau dégagée provient entre autre de la réduction de l'oxyde de Nickel et le méthane de la décomposition des groupes "méthoxy" dont la présence peut être expliquée par la procédure de préparation de l'aérogel Ni/SiO₂ (2).

Pour déterminer la contribution du passage de NiO à Ni à la nouvelle porosité de la couche d'aérogel Ni/SiO₂, on a soumis cette dernière d'abord à une réoxydation par l'air à 200°C, puis ensuite à une réduction par l'hydrogène à 400°C. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 11.

De la figure 11, on peut constater que le passage du NiO à Ni et inversement a un effet non négligeable sur la porosité de la couche. Le NiO occupe certainement plus d'espace dans la structure de la couche que le Ni. Pour cette raison la réoxydation de l'aérogel entraîne une augmentation de la perte de charge. Cependant, il faut remarquer qu'une nouvelle réduction de l'aérogel à l'hydrogène à 400°C ne forme pas la perméabilité de la couche, résultant de l'activation. Cet écart est probablement dû au fait que la couche d'aérogel lors de la réduction n'a pas été soumise à la même poussée du gaz, qui a un effet sur le réarrangement des particules.

Toutes les données expérimentales sont reportées en détail sous forme de tableau en annexe 3.

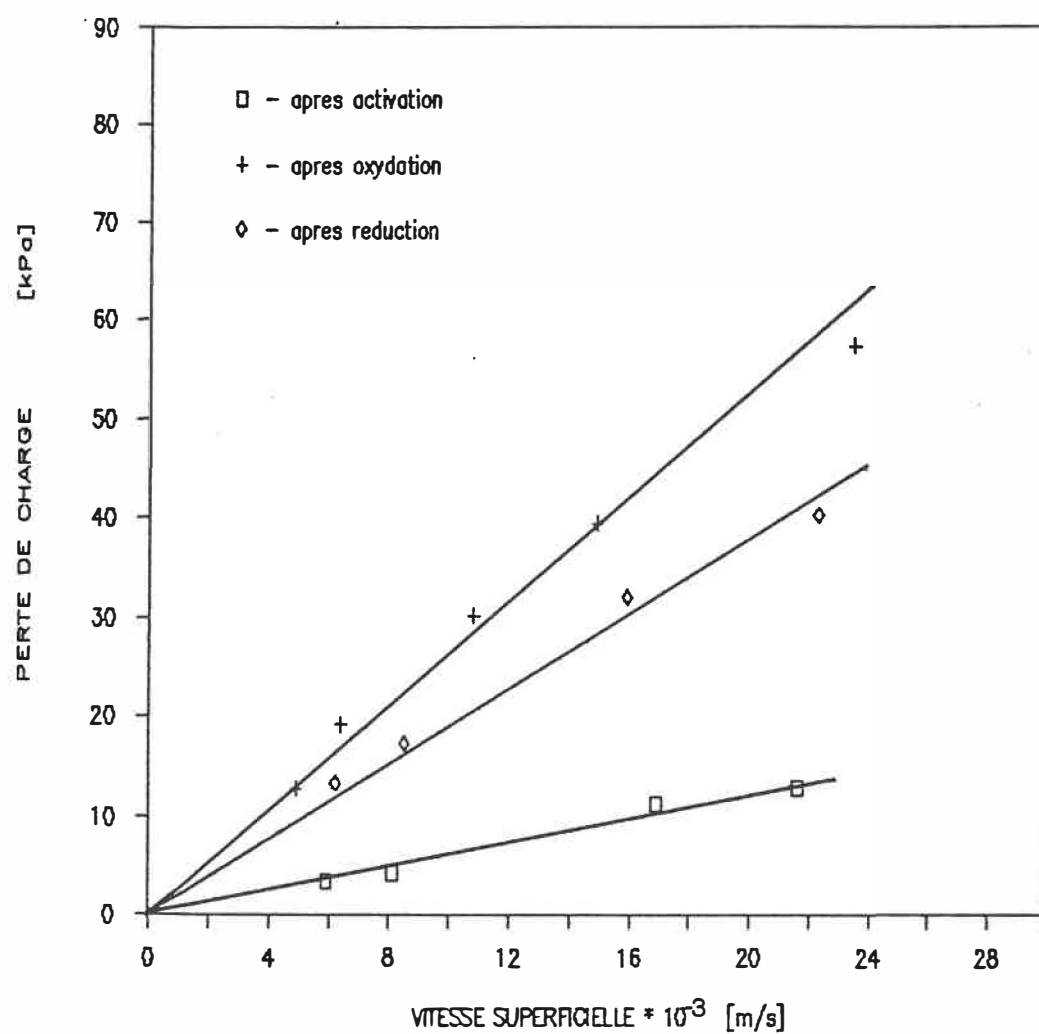


FIGURE 11 : Effet de divers traitement
sur la perte de charge
d'une couche d'aérogel

II-2.3 Sommaire des résultats

Des résultats concernant le traitement thermique, on constate qu'il est possible de créer en portant les aérogels très compactés à 400°C sous courant l'hydrogène ou l'azote, une nouvelle porosité, qui peut rendre des couches d'aérogel très perméables.

D'où la possibilité, dépendamment de la vitesse de la réaction envisagée et de son exothermicité, d'utiliser des aérogels dans un réacteur à lit fixe. Par exemple, l'utilisation des aérogels comme catalyseurs pour les panneaux radiants catalytiques est plausible.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE SUR L'AEROGEL Ni/SiO_2

III-1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour l'étude cinétique est illustré à la figure 12.

Il est constitué de trois parties principales:

- section d'alimentation
- réacteur à lit fixe
- bloc analytique

III-1.1 Section d'alimentation

L'hydrogène provenant d'une bonbonne passe après détente par un purificateur et par un rotamètre à bille. Le réglage du débit s'effectue à l'aide d'une vanne micrométrique, placée après le rotamètre.

Les réactifs liquides peuvent être alimentés de deux façons:

- par saturateurs
- par une pompe à déplacement positif

L'alimentation par les saturateurs s'effectue en faisant barboter un débit connu d'hydrogène à travers le liquide (toluène) contenu dans les saturateurs. Ceux-ci sont placés dans un bain thermostaté. Le rôle du deuxième saturateur est surtout d'éliminer l'entraînement du liquide. Une prise de pression est placée à la sortie du deuxième saturateur. A l'aide du robinet à trois voies, on peut

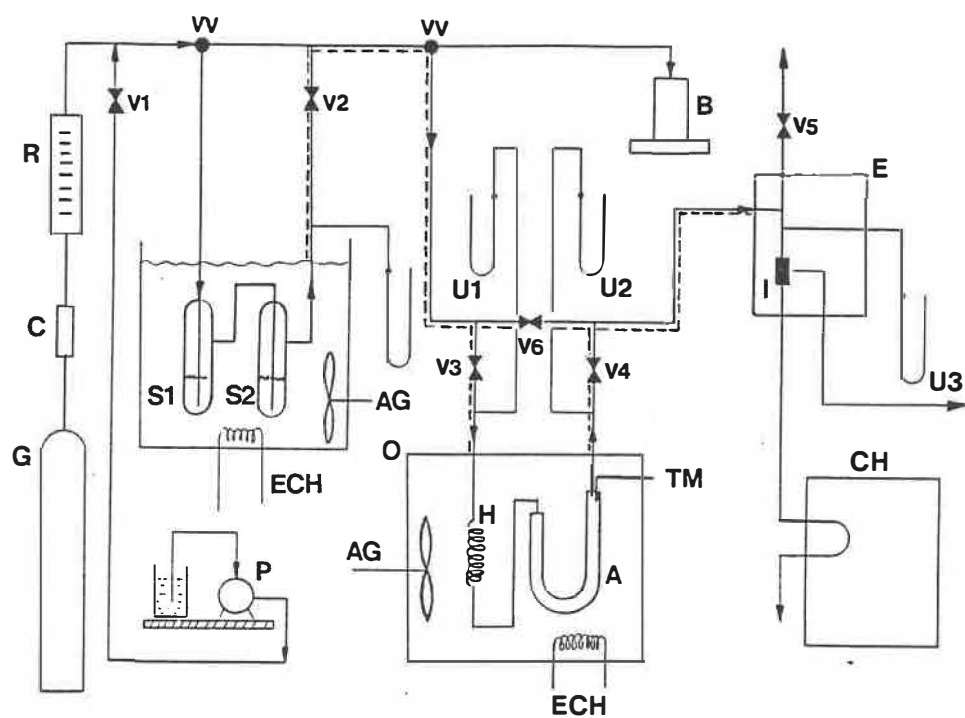


FIGURE 12 : Schéma du montage expérimental pour
l'étude cinétique

LEGENDE DE LA FIGURE 12

A	réacteur tubulaire intégral
B	débimètre à gaz
C	purificateur de l'hydrogène
G	hydrogène comprimé
E	boite d'échantillonnage
I	vanne d'injection
H	section de préchauffage
CH	chromatographe
O	boite de chauffage
P	pompe à déplacement positif
R	rotamètre
S1,S2	saturateurs
T.M.	thermocouple
U1,U2,U4	manomètre à mercure
U3	manomètre à eau
VV	vanne à trois voies
V1-6	vanne micrométrique
ECH	élément chauffant
AG	agitateur
=====	tubes chauffés

court-circuiter les deux saturateurs.

Le mélange gazeux, hydrogène saturé de toluène, est dirigé vers le réacteur dans un tube coaxial afin d'éviter la condensation des hydrocarbures dans les conduits. Le tube extérieur contient de l'éthylène glycol maintenu à 110°C environ et circulant en boucle fermée à contre courant par rapport au courant gazeux. Les conduites reliant le réacteur à la section d'analyse sont aussi chauffées de cette façon.

Dans le cas d'alimentation par la pompe, le liquide est d'abord évaporé dans un tube chauffée par des résistances électriques. Ensuite, il est acheminé au réacteur.

III-1.2 Réacteur à lit fixe

Le réacteur tubulaire intégral utilisé pour l'étude cinétique est composé d'un tube en U de 260mm de long et 7.3mm de diamètre (voir figure 13).

Le mélange réactionnel venant de la section d'alimentation passe d'abord dans une spirale dans laquelle il est amené à la température de réaction avant d'entrer dans le réacteur.

Le catalyseur, généralement mélangé à la laine d'acier, est maintenu en place par deux bouchons de laine d'acier. Un thermocouple de chromel-alumel permet de mesurer la température à l'intérieur du lit catalytique.

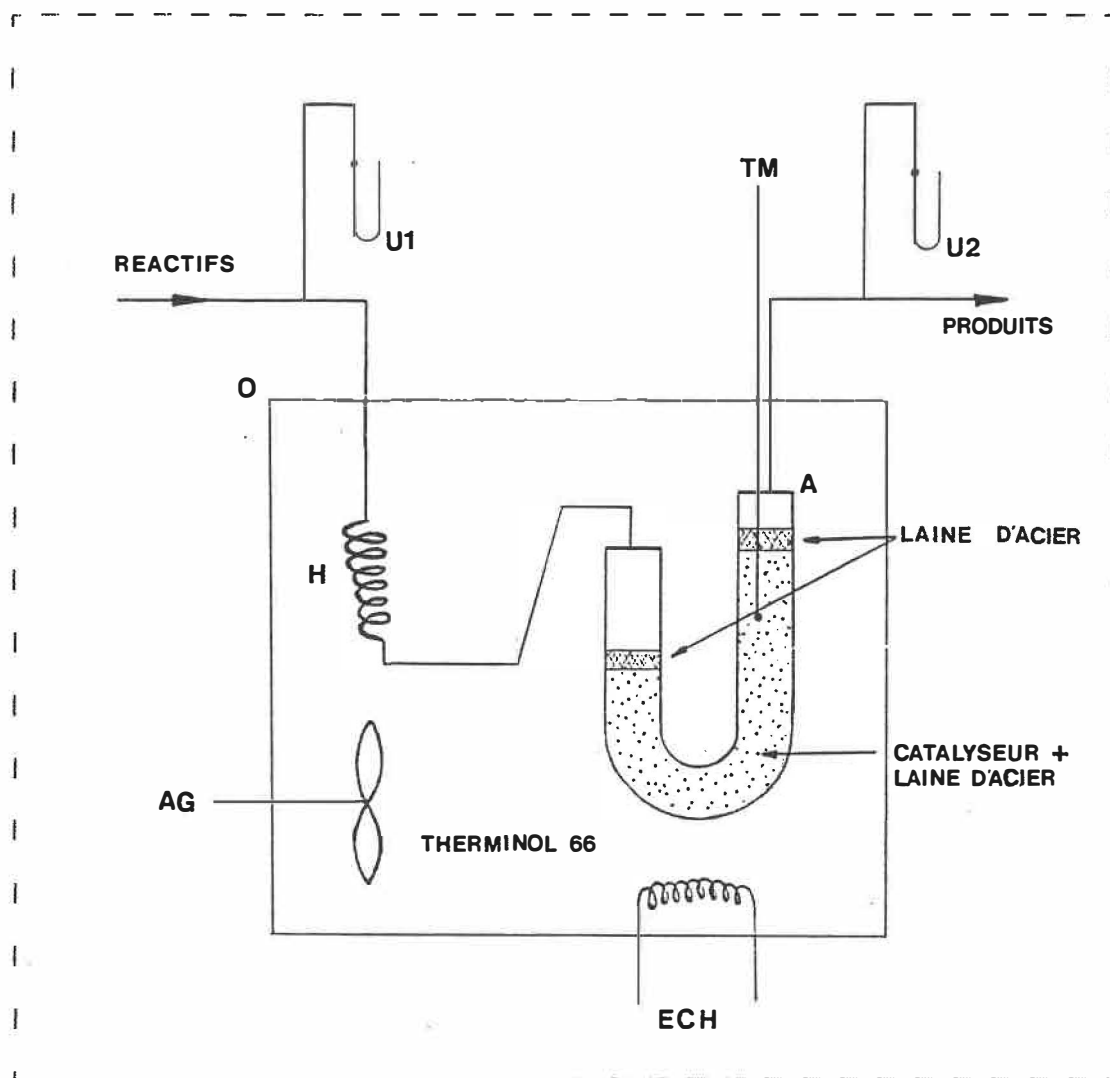


FIGURE 13 : Réacteur tubulaire intégral

Le réacteur et la spirale de préchauffage sont immergés dans un bain d'huile thermostaté. Un agitateur sert à homogénéiser la température du bain. L'huile utilisée est du terminol 66 de la compagnie MONSANTO.

Deux manomètres à mercure, l'un à l'entrée et l'autre à la sortie du réacteur, permettent de mesurer la pression dans le réacteur et la perte de charge.

III-1.3 Bloc analytique

Le bloc analytique (figure 14) est constitué de deux parties:

- la boîte d'échantillonnage
- le chromatographe .

La boîte d'échantillonnage isolée est maintenue à température constante à l'aide d'un thermorégulateur. Elle contient une vanne d'injection qui permet d'envoyer un échantillon gazeux de volume constant au chromatographe. Un manomètre à eau permet de déterminer la pression dans la vanne d'injection ayant un volume de 0.516ml.

Le chromatographe assure la séparation de l'échantillon en ses différents composants qui sont ensuite détectés par un détecteur à ionisation de flamme et enregistrés sous forme graphique et numérique.

Pour l'analyse chromatographique, on a utilisé le chromatographe Fischer modèle Victoreen série 4400 muni

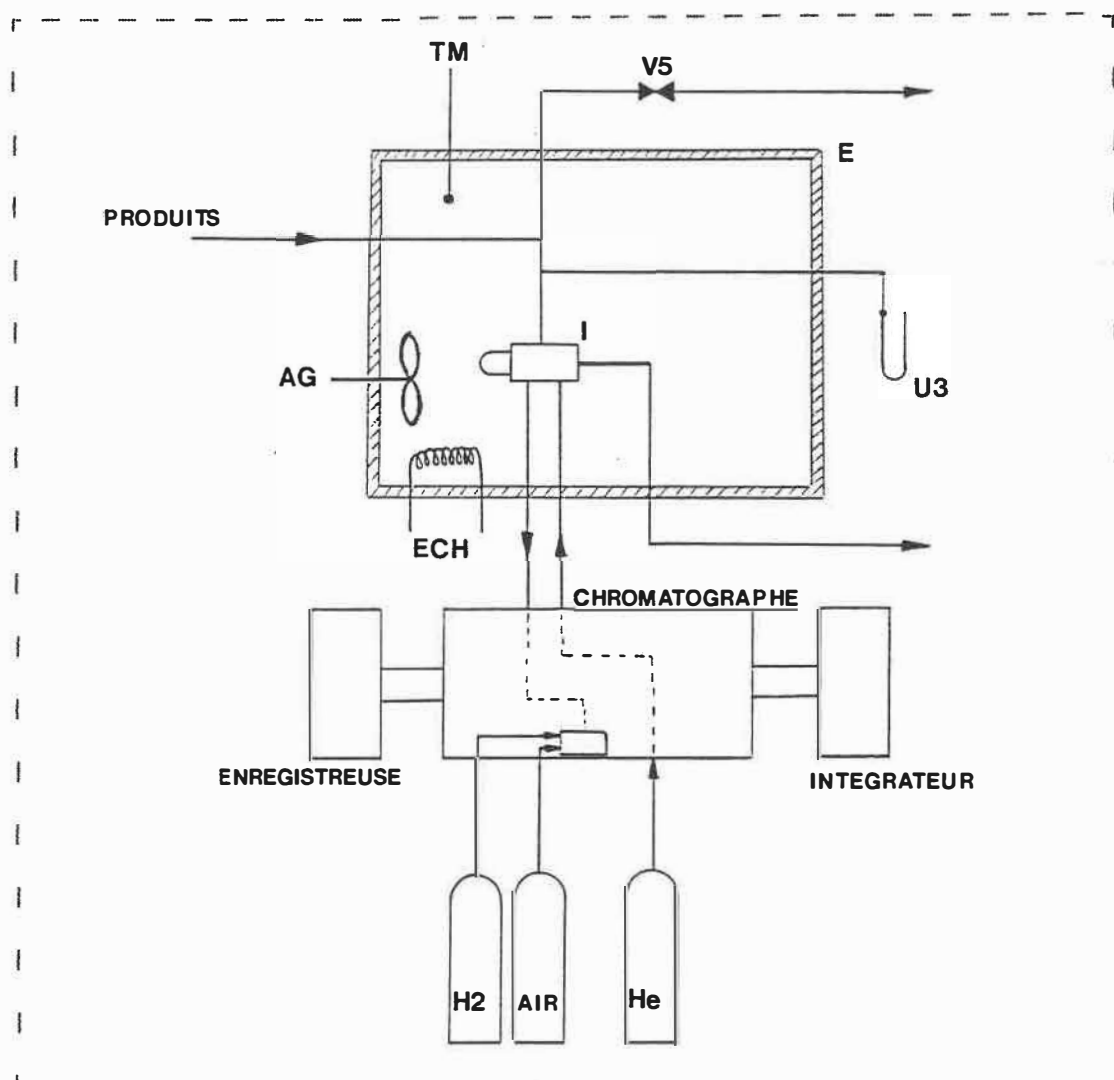


FIGURE 14 : Bloc analytique

d'un détecteur à ionisation de flamme. Il était relié à une enregistreuse et un intégrateur. La colonne utilisée pour séparer le toluène du méthylcyclohexane était de 1.4m et elle était remplie de 10% Carbowax 20M sur chromosorb.

Les conditions d'opération du chromatographe étaient les suivantes:

pression d'air.....	8 psi(55.2 kPa)
pression d'hélium.....	44 psi(303.4 kPa)
pression d'hydrogène.....	40 psi(275.8 kPa)
température du four.....	130°C

Sous les conditions mentionnées, on obtenait après 1.4minute un premier pic correspondant au méthylcyclohexane. Un deuxième pic correspondant au toluène était obtenu après 2.9 minutes.

A l'aide des courbes d'étalonnage du chromatographe, on déterminait le nombre de moles de méthylcyclohexane et de toluène injecté.

III-1.4 Procédure opérationnelle

Pour pouvoir utiliser l'aérogel Ni/SiO₂ comme catalyseur d'hydrogénation, il a fallu d'abord l'activer. L'aérogel, placé dans le réacteur tubulaire, était réduit (réduction du NiO) à 400°C sous courant d'hydrogène durant au moins trois heures. Lors de cette réduction, on doit éviter le frittage qui provoque une baisse de la surface

métallique. Donc, à partir de 250°C on augmente la température lentement au taux de 30°C par heure, jusqu'à 400°C .

Pour l'activation, le réacteur était placé dans une boîte métallique isolée et chauffée par deux éléments chauffants encastrés de forme plate. C'est seulement après l'activation que le réacteur était mis dans le bain d'huile. Il faut remarquer que le catalyseur doit toujours être maintenu sous hydrogène, sinon il s'oxyde.

L'étude cinétique de l'hydrogénation du toluène a été menée à quatre températures différentes : 90, 110, 130 et 150°C . Pour chaque température de réaction, on a cherché la courbe représentant la conversion X en fonction du rapport W/F_{TOLE} . La pression partielle du toluène à l'entrée du réacteur était à peu près constante d'une expérience à l'autre grâce à l'alimentation du toluène par des saturateurs (la température des saturateurs était de 50°C).

Généralement, nous avons effectué trois séries de mesures qui correspondent à trois différentes "configurations" du catalyseur dans le réacteur. Ces configurations sont résumées dans le tableau 6. Pour chaque configuration nous avons calculé tous les critères de conception du réacteur tubulaire intégral (annexe 1).

La première série de mesures (fondamentale vis-à-vis de l'étude cinétique) a été effectuée pour le catalyseur Ni/SiO_2 dilué avec de la laine d'acier.

TABLEAU 6 : Configurations du catalyseur
dans le réacteur

	CONDITIONS	RESULTATS
Configuration N-1	Catalyseur Ni/SiO ₂ dilué avec de la laine d'acier	Figure 17 Annexe 4.1
Configuration N-2	Catalyseur Ni/SiO ₂ non dilué	Figure 18 Annexe 4.2
Configuration N-3	Catalyseur Ni/SiO ₂ sous forme de pastilles	Figure 19 Annexe 4.3

La deuxième série de mesures a été effectuée pour le catalyseur Ni/SiO₂ compacté qui n'avait pas été dilué avec de la laine d'acier. Le compactage du catalyseur est associé à la densité apparente du lit catalytique ρ_{app} . En même temps nous avons mesuré les différences de température entre le centre de la couche du catalyseur (thermocouple TM2) et sa surface (thermocouple TM1) à l'aide du montage présenté sur la figure 15.

La troisième série de mesures a été effectuée pour le catalyseur Ni/SiO₂ sous forme de pastilles cylindriques, formées à partir de mélange d'aérogel Ni/SiO₂ et d'aérogel SiO₂ (1:20 massique). De plus, nous avons réalisé certaines expériences avec les pastilles citées ci-dessus mais

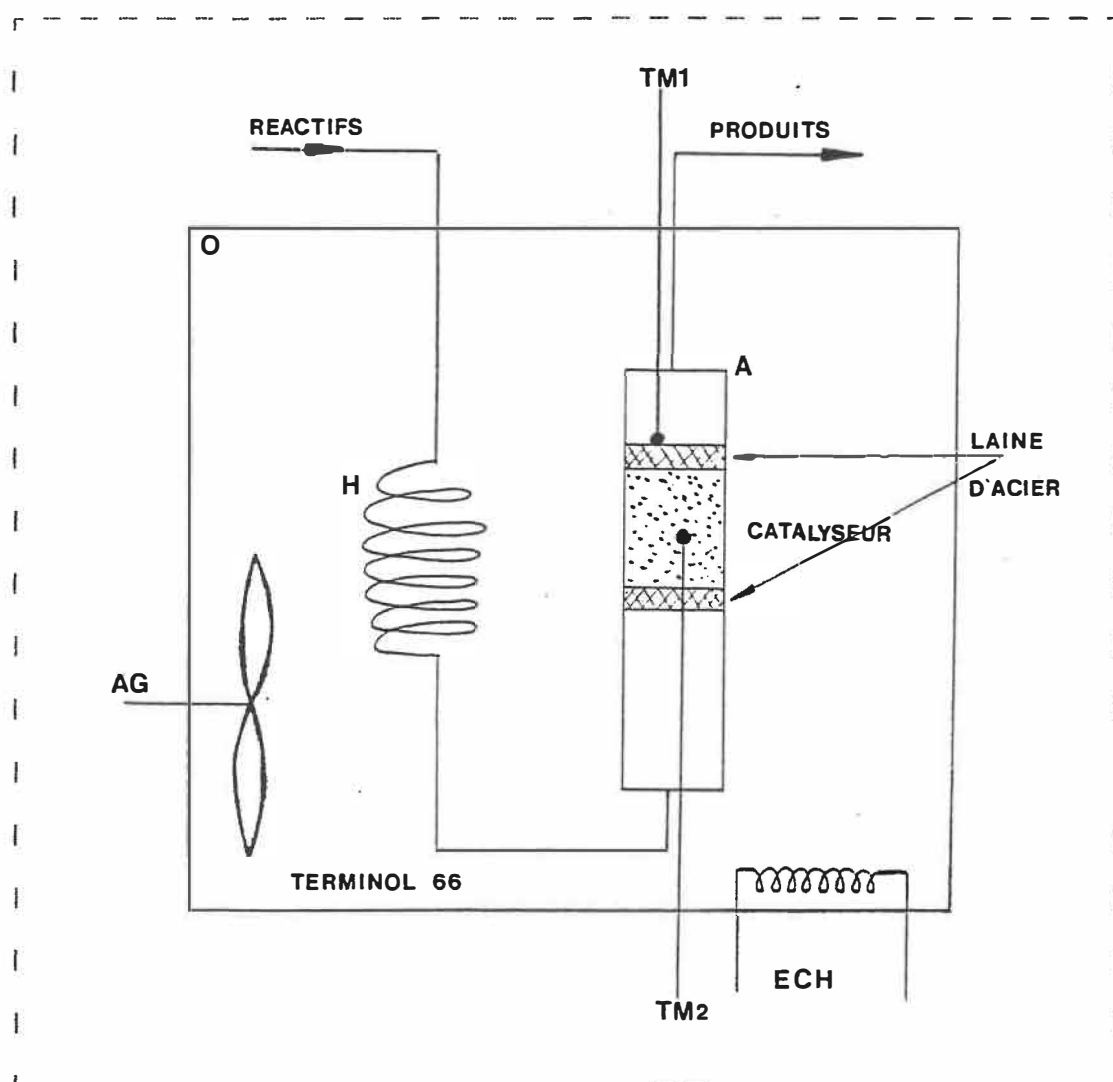


FIGURE 15 : Schéma du montage pour évaluer
le gradient de température

réduites en poudres.

Les caractéristiques d'une pastille sont les suivantes:

diamètre	6 mm
longueur	11 mm
masse	0.36 g
densité apparente	1.15 g/ml .

Pour la vérification du modèle retenu, quelques expériences ont été faites avec différentes pressions partielles initiales de toluène. Dans le cas de l'alimentation du toluène par les saturateurs, la température de ces derniers était de 65 et de 35°C. Dans le cas de l'alimentation par la pompe, une série d'expériences a été effectuée en alimentant avec un mélange liquide (toluène-méthylcyclohexane) qui était d'abord évaporé dans des conduits d'acier inoxydables chauffés par deux résistances électriques. En changeant la concentration du toluène dans le mélange et le débit d'hydrogène on peut faire varier la pression partielle du toluène à l'entrée du réacteur.

Finalement, les tableaux 7a et 7b résument les plages des variables opératoires.

TABLEAU 7a: Flux molaires et pressions partielles
dans le cas de l'alimentation par
saturateur

		HYDROGENE	TOLUENE	MCH
FLUX MOLAIRE [mol/min]	à l'entrée	0.00075 - 0.00500	0.00010 - 0.00067	0
	à la sortie	0.00045 - 0.00490	0.00000 - 0.00020	0.000009 - 0.000275
PRESSION PARTIELLE [kPA]	à l'entrée	90.0-97.0	12.2-12.9	0
	à la sortie	89.9-96.5	0.0- 9.7	0.4-13.4

TABLEAU 7b: Flux molaires et pressions partielles
dans le cas de l'alimentation par pompe
à déplacement positif

		HYDROGENE	TOLUENE	MCH
FLUX MOLAIRE [mol/min]	à l'entrée	0.00090 - 0.00560	0.000215 - 0.00043	0.00060 - 0.00120
	à la sortie	0.00066 - 0.00512	0.000013 - 0.000313	0.00066 - 0.00130
PRESSION PARTIELLE [kPA]	à l'entrée	53.7-91.7	3.6-12.7	9.9-35.9
	à la sortie	45.4-87.6	0.2-10.1	12.7-47.8

III-2 DONNEES EXPERIMENTALES ET ANALYSE

III-2.1 Variation de l'activité du catalyseur

Dans notre cas, on a observé que l'activité catalytique de l'aérogel Ni/SiO_2 restait pratiquement constante au cours d'un fonctionnement prolongé, ce qu'on peut voir sur la figure 16. Cet expérience qui a duré 28 heures, a été faite pour $W/F^{\circ}_{\text{TOL}} = 2000 \text{ g.min/mol}$ à 110°C .

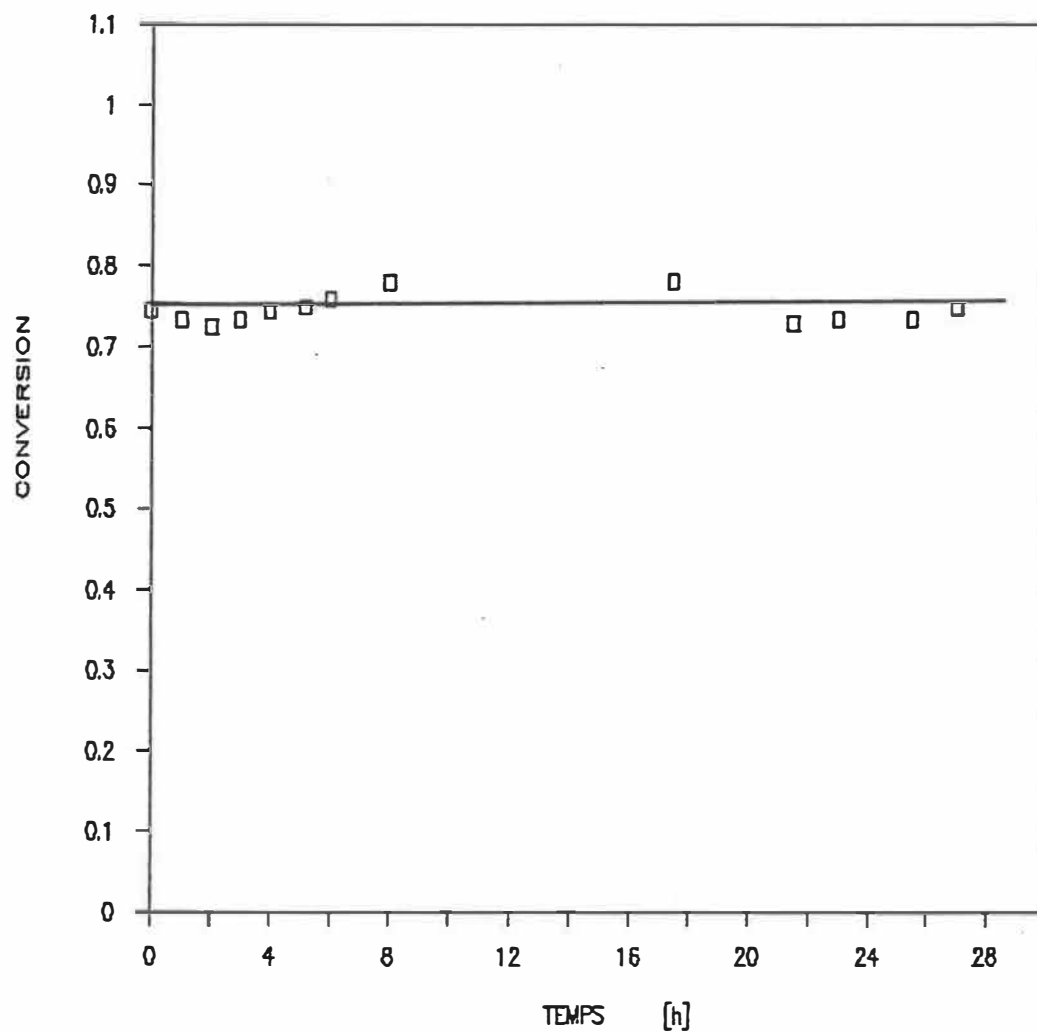


FIGURE 16 : Activité du catalyseur Ni/SiO₂ en
fonction du temps

Température = 110°C

W/F₀TOL = 2000 g.min/mol

III-2.2 Résultats expérimentaux

Les figures 17, 18 et 19 , qui représentent la conversion X en fonction de W/F_{TOLE} à différentes températures, résument les résultats expérimentaux des trois séries de mesures lors de l'étude cinétique. Toutes les données expérimentales sont reportées en détail sous forme de tableaux en annexe 4.

La figure 17 présente les conversions expérimentales dans le cas où le catalyseur (aérogel Ni/SiO₂) était mélangé avec de la laine d'acier utilisée comme support-diluant. Les courbes tracées représentent la conversion calculée à partir du modèle retenu pour quatre température différentes. Ces données expérimentales seront analysées dans le chapitre III-2.2.4 (Développement d'équation de vitesse).

Sur la figure 18 sont présentés les données expérimentales obtenues lors de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂ compacté. Pour comparer les conversions obtenues dans ce cas, quatre courbes qui représentent la conversion calculée à partir du modèle retenu pour le catalyseur dilué, sont tracées. De plus, le tableau 8 résume les résultats caractérisant le transfert thermique, c'est-à-dire, les différences de température entre le centre de la couche du catalyseur (thermocouple TM2) et sa surface (thermocouple TM1) lors de l'hydrogénation du toluène (figure 15).

La figure 19 présente les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de pastilles d'aérogel et aussi de pastilles réduites en poudre. Pour comparer des conversions obtenues en utilisant des pastilles avec celles calculées à l'aide du modèle retenu pour le catalyseur dilué, quatre courbes représentant la conversion en fonction de W/F_{TOU} ont été tracées.

Le tableau 9 présente les résultats expérimentaux dans le cas où on a fait varier la fraction molaire du toluène à l'entrée du réacteur. Ces résultats seront analysés plus tard pour la vérification du modèle retenu (voir chapitre III-2.2.5). L'annexe 5 présente le calcul de la conversion pour les deux types d'alimentation du toluène.

TABLEAU 8: Gradient de température dans la
couche d'aérogel compactée lors
de l'hydrogénation du toluène

$$\rho_{app} = 0.276 \text{ g/ml}$$

TEMPERATURE A LA SURFACE DE LA COUCHE TM1 [C]	TEMPERATURE AU CENTRE DE LA COUCHE TM2 [C]	GRADIENT DE TEMPERATURE $\Delta T = TM2 - TM1$ [C]
90	95.5	5-6
130	136.5	6-7
150	157.5	7-8

TABLEAU 9: Conversion en fonction de W/F^0_{TOL} pour
différentes fractions molaires initiales
du toluène

$$W = 0.183 \text{ g}$$

W/F^0_{TOL} [g.min/mol]	T [C]	TYPE D'ALIMENTATION	Y^0_{TOL}	CONVERSION
597	130	saturateur	0.22	0.357
835.5	130	saturateur	0.06	0.5454
410.4	150	saturateur	0.22	0.4307
871	130	pompe	0.0378	0.1196
1452	130	pompe	0.0225	0.3126
425.7	150	pompe	0.0697	0.2715
851.5	150	pompe	0.0339	0.6265
851.5	150	pompe	0.0531	0.5953
851.5	150	pompe	0.0702	0.7165
851.5	150	pompe	0.1237	0.4051

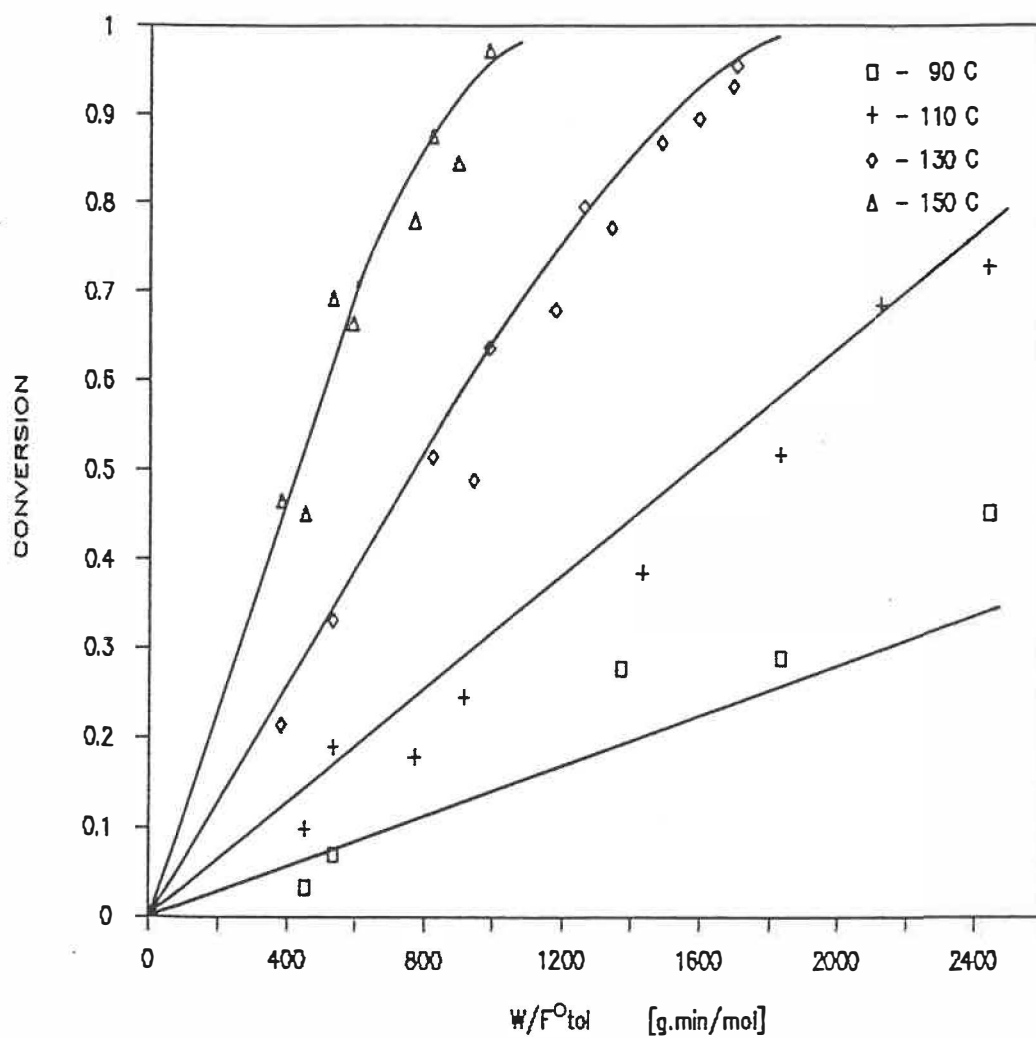


FIGURE 17 : Conversion en fonction de W/F^0_{tol} pour l'aérogel Ni/SiO₂ mélangé avec de la laine d'acier

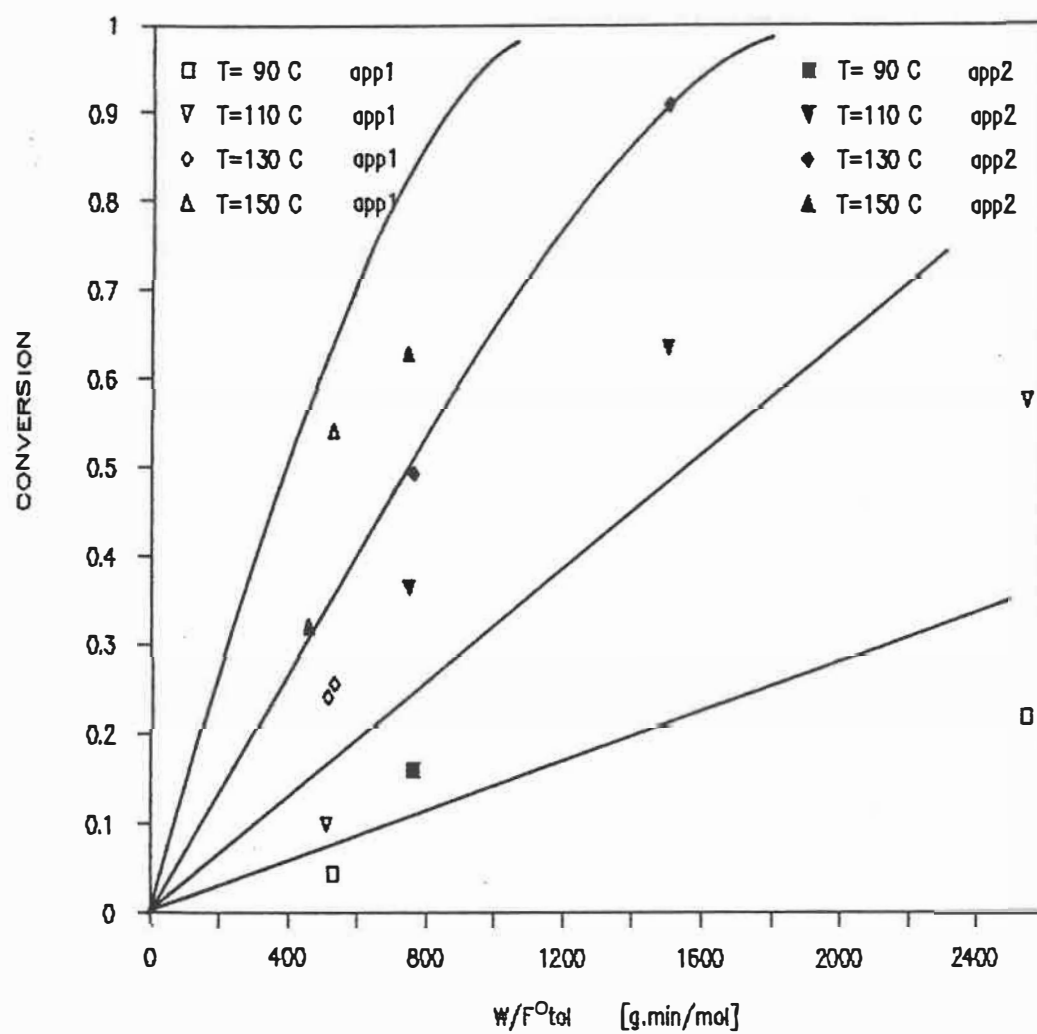


FIGURE 18 : Conversion en fonction de W/F^0_{tot} pour
l'aérogel Ni/SiO₂ compacté

$$\rho_{\text{app1}} = 0.136 \text{ g/ml}$$

$$\rho_{\text{app2}} = 0.317 \text{ g/ml}$$

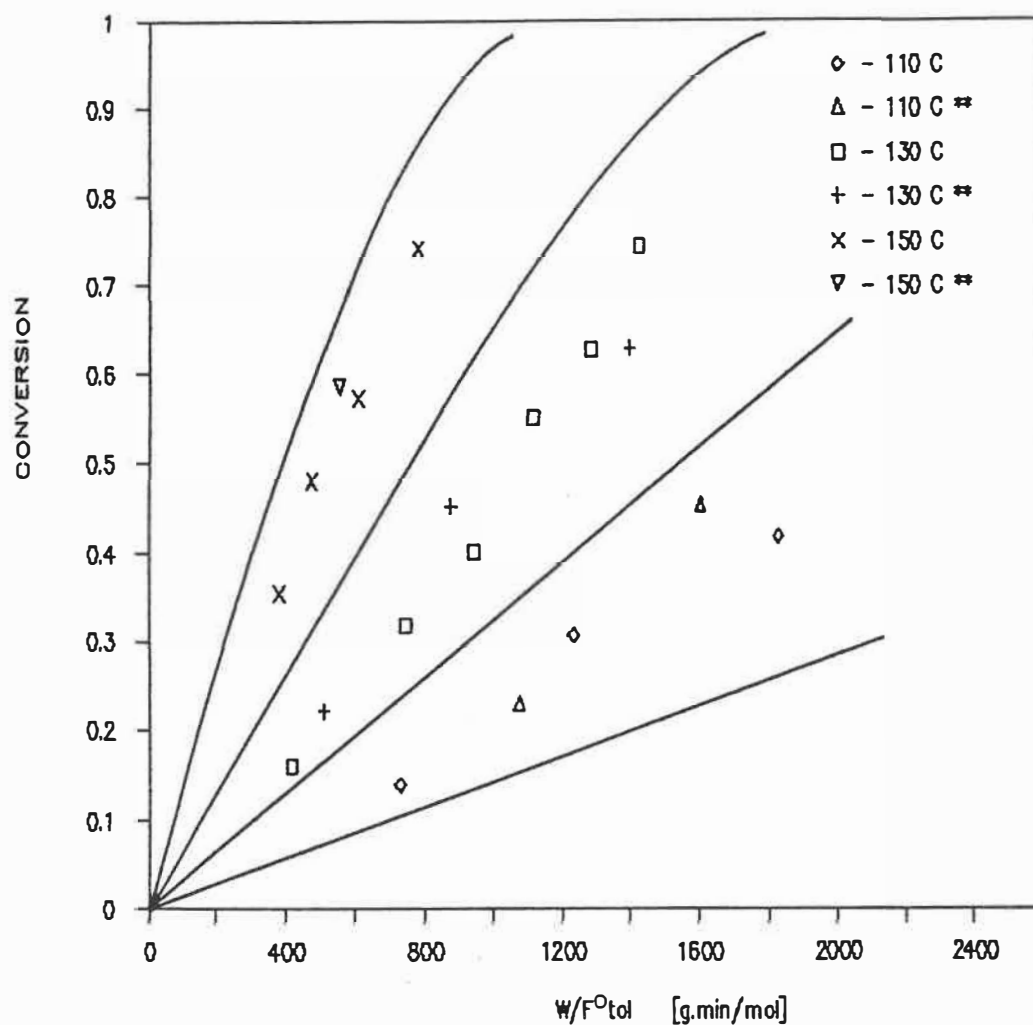


FIGURE 19 : Conversion en fonction de W/F^0_{tol} pour les pastilles d'aérogel Ni/SiO₂ et pour les pastilles réduites en poudre (**)

III-2.3 Développement d'équation de vitesse

III-2.3.1 A partir de la loi de puissance

A l'aide des données expérimentales présentées sur la figure 17, l'équation de vitesse basée sur la loi de puissance a été évaluée:

$$r = k^0 \exp(-E/R T) P_{TOL}^{\alpha} P_{H_2}^{\beta} .$$

Après avoir linéarisé cette équation:

$$\ln(r) = \ln(k^0) + (-E/R T) + \alpha \ln(P_{TOL}) + \beta \ln(P_{H_2}) ,$$

les paramètres α , β , E et k^0 ont été déterminés par la méthode linéaire des moindres carrés:

$$\alpha = 0.2$$

$$\beta = -3.81 \times 10^{-11}$$

$$E = 3.85 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$k^0 = 0.17 .$$

Mais la valeur de β est très proche de 0 et, on l'a fixée à zéro. Finalement pour la vitesse de réaction on obtient:

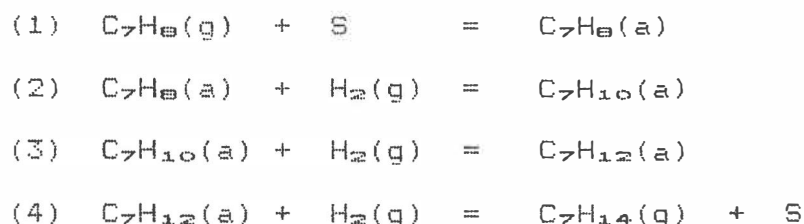
$$r = 0.17 \exp(-38500/R T) P_{TOL}^{0.2} \quad [\text{mol/g.s}]$$

avec P_{TOL} [=] Pa .

III-2.3.2 A partir du mécanisme réactionnel supposé

Pour simplifier la procédure d'analyse cinétique, le mécanisme réactionnel, justifié par Kehoe et Butt (19) dans le cas de l'hydrogénation du benzène sur Ni/SiO₂, a été retenu.

Il s'agit du mécanisme de Rideal-Eley: Le toluène adsorbé sur les sites actifs réagit avec l'hydrogène gazeux. Les étapes réactionnelles sont les suivantes:



où C_7H_8 = toluène

C_7H_{14} = méthylcyclohexane

S = site actif

H_2 = hydrogène

En appliquant le principe de l'approximation de l'état stationnaire, et en considérant que la réaction (2) est la réaction limitante, on obtient l'expression de vitesse suivante:

$$r = \frac{k_2 K_1 P_{\text{TOL}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{TOL}} + K_3/P_{\text{H}_2} + K_4 P_{\text{MCH}}/P_{\text{H}_2})}$$

En considérant que :

$$[\text{C}_7\text{H}_8(\text{a})] \gg [\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{a})]$$

$$[\text{C}_7\text{H}_8(\text{a})] \gg [\text{C}_7\text{H}_{12}(\text{a})]$$

on peut finalement écrire:

$$r = k K_{TOL} P_{TOL} P_{H_2} / (1 + K_{TOL} P_{TOL})$$

où $k = k^0 \exp(-E/R T)$

et $K_{TOL} = K^0_{TOL} \exp(-Q/R T)$.

Pour une équation non-linéaire donnant la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles des réactifs on peut s'attendre à ce que la somme des carrés des résidus possèdent plusieurs minimums par rapport aux paramètres cinétiques à estimer. Ainsi, si les valeurs initiales des paramètres sont très différentes de celles qui minimisent la somme des carrés des résidus, on peut aboutir à un minimum relatif sans qu'il soit le vrai minimum (minimum absolu). D'où l'importance d'avoir des valeurs initiales adéquates. Pour cela, nous avons linéarisé puis ajusté l'expression de vitesse sur les valeurs semi-expérimentales par la méthode des moindres carrés. Cette linéarisation permet de trouver des valeurs initiales des paramètres pour la méthode non-linéaire.

L'expression de vitesse est transformée en une expression linéaire dont les coefficients inconnus sont des combinaisons de constantes de vitesse et d'adsorption.

Donc

$$r = k K_{TOL} P_{TOL} P_{H_2} / (1 + K_{TOL} P_{TOL})$$

$$P_{\text{TOL}} P_{\text{H}_2}/r = P_{\text{TOL}}/k + 1/(k K_{\text{TOL}})$$

En posant

$$y = P_{\text{TOL}} P_{\text{H}_2}/r$$

$$a_1 = 1/k$$

$$a_0 = 1/(k K_{\text{TOL}})$$

on obtient

$$y = a_1 P_{\text{TOL}} + a_0$$

donc une combinaison linéaire des pressions partielles de toluène.

Les pressions partielles de toluène et d'hydrogène sont calculées à l'aide de paramètres mesurés lors d'hydrogénation (conversion, flux molaires initiales, pression totale).

Pour calculer les vitesses de réaction (valeurs semi-expérimentales) il faut d'abord trouver, pour chaque température, une fonction de $X=f(W/F^{\circ}_{\text{TOL}})$ par la méthode linéaire des moindres carrés. Nous avons proposé la fonction suivante:

$$X = C_1 (W/F^{\circ}_{\text{TOL}}) + C_2 (W/F^{\circ}_{\text{TOL}})^2$$

La dérivation de cette équation permet d'obtenir l'expression de la vitesse de réaction en fonction de W/F°_{TOL} :

$$r = C_1 + 2 C_2 (W/F^{\circ}_{\text{TOL}}),$$

selon laquelle nous avons calculé, pour chaque point expérimental, la vitesse de réaction (valeur semi-expérimentale).

En substituant directement les paramètres qui dépendent de la température (k, K_{TOL}) dans l'équation de vitesse et en exprimant les pressions partielles en fonction de la conversion et des flux molaires initiales:

$$P_{TOL} = F^0_{TOL}(1-X) P_{TOTAL} / [F^0_{H_2} + F^0_{TOL}(1-3X)]$$

$$P_{H_2} = [F^0_{H_2} - 3F^0_{TOL} X] P_{TOTAL} / [F^0_{H_2} + F^0_{TOL}(1-3X)].$$

et en intégrant cette expression de vitesse:

$$W/F^0_{TOL} = \int_0^X (1/r) dX$$

et en traitant simultanément toutes les conversions expérimentales (présentées sur la figure 17) pour toutes les températures, en utilisant les valeurs des paramètres obtenues par linéarisation d'expression de vitesse de réaction, comme valeurs initiales, on peut calculer l'énergie d'activation, l'énergie d'adsorption de toluène et les constantes pré-exponentielles par la méthode non-linéaire des moindres carrés.

Finalement, nous avons obtenu les paramètres suivantes:

$$k^0 = 4.6 \times 10^{-4} \text{ mol/gcat.s.Pa}$$

$$K^0_{TOL} = 4.1 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

$$E = 50.2 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = -40.0 \text{ kJ/mol.}$$

III-2.4 Vérification des modèles obtenus

III-2.4.1 A partir de la loi de puissance

Pour une température donnée, la vitesse de réaction peut être exprimée de façon suivante:

$$r = k P_{TOL}^{0.2}$$

où k est constante.

On exprime la pression partielle de toluène par:

$$P_{TOL} = y_{TOL} P_{TOTAL}$$

$$\text{où } y_{TOL} = F^0_{TOL}(1-X) / [F^0_{H_2} + F^0_{TOL}(1-3X)]$$

et le flux molaire initiale d'hydrogène par:

$$F^0_{H_2} = F^0_{TOL}(1/y^0_{TOL} - 1) .$$

Cela permet d'obtenir la vitesse de réaction sous forme suivante:

$$r = k [(1-X)/(z+1-3X)]^{0.2} P_{TOTAL}^{0.2}$$

$$\text{où } z = 1/y^0_{TOL} - 1 .$$

En intégrant cette expression de vitesse:

$$W/F^0_{TOL} = \int_0^X \frac{dX}{r}$$

on peut calculer les conversions théoriques pour différentes valeurs de W/F^0_{TOL} .

La comparaison de la conversion calculée à partir de ce modèle et la conversion expérimentale pour tous les points utilisés pour déterminer le modèle cinétique, est présentée sur la figure 20.

Finalement, pour vraie vérification du modèle nous avons calculé les conversions pour tous les points expérimentaux qui n'ont pas été utilisés pour déterminer le modèle cinétique. La comparaison de la conversion calculée et la conversion expérimentale est présentée sur la figure 21.

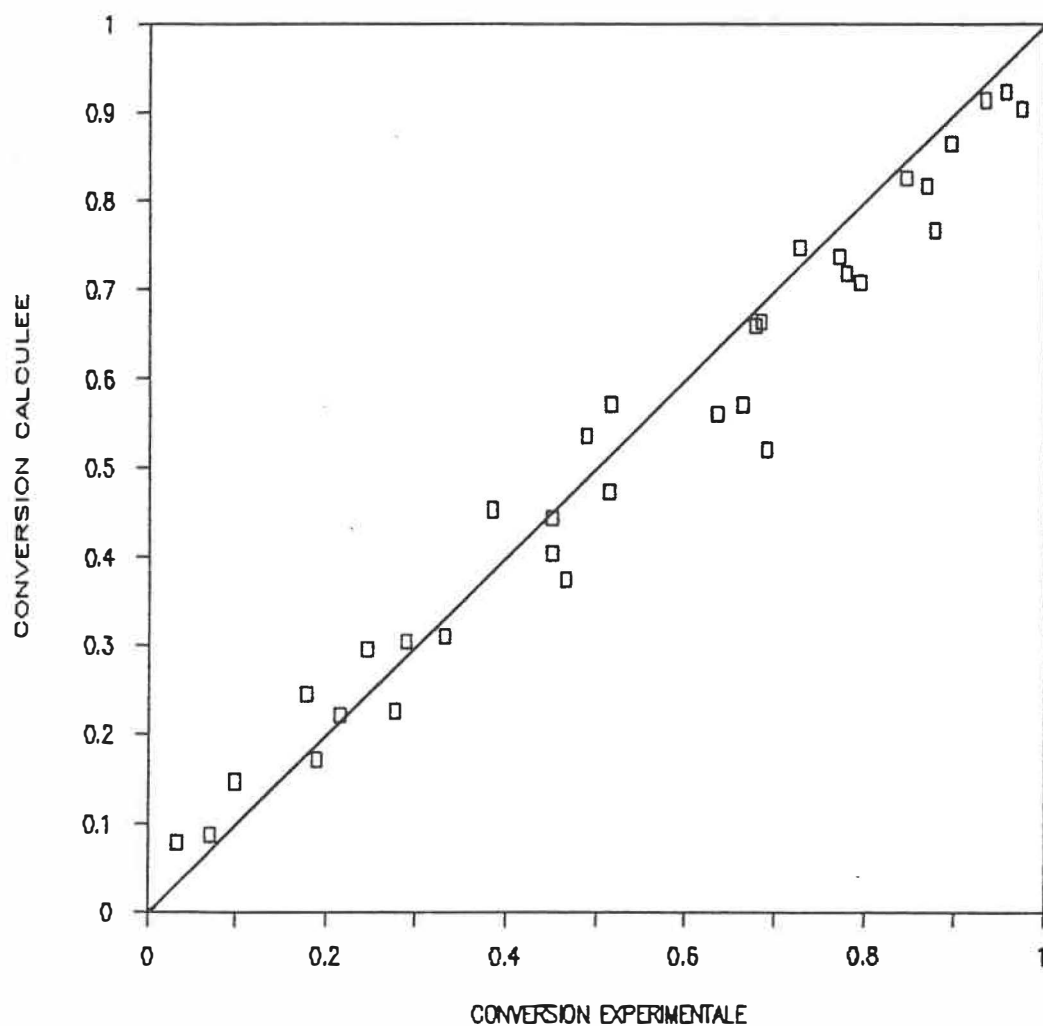


FIGURE 20 : Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux utilisés pour déterminer le modèle cinétique

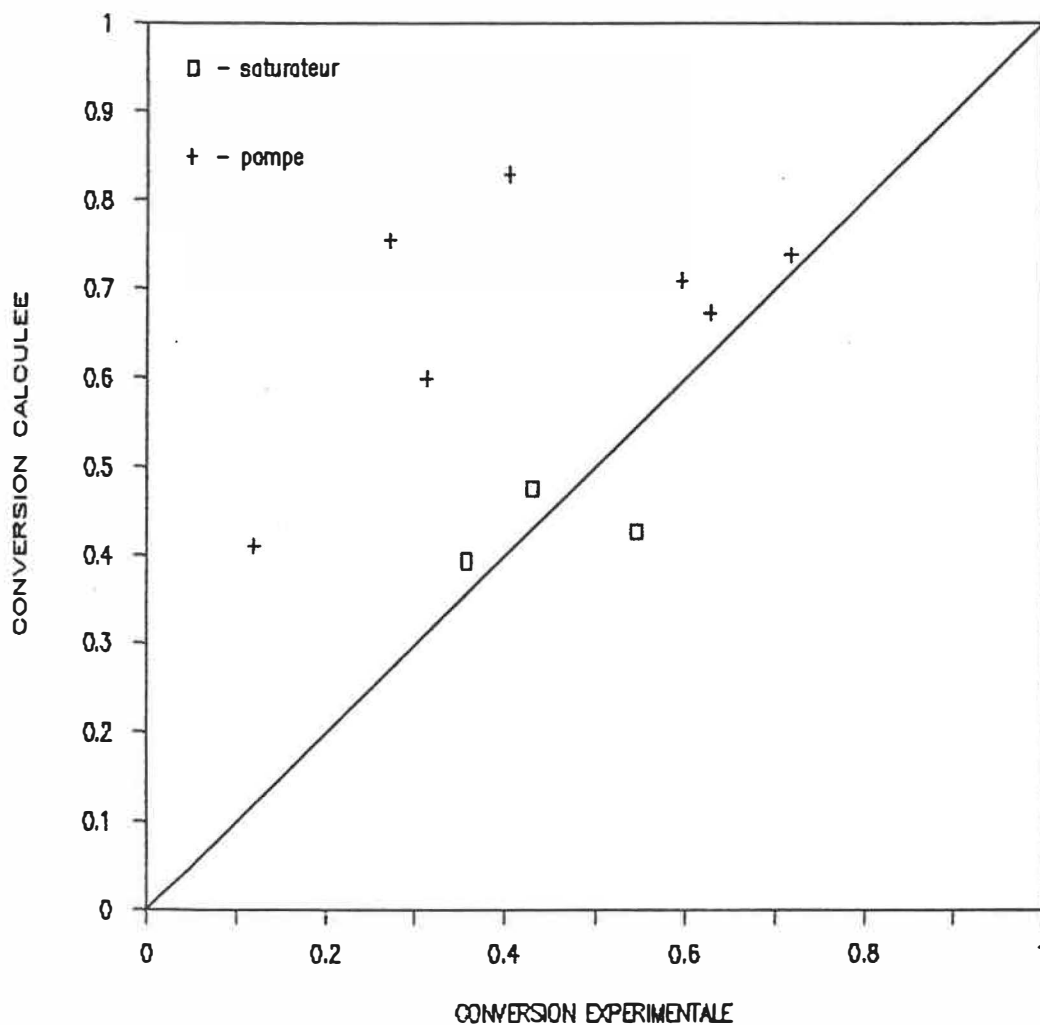


FIGURE 21 : Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux qui n'ont pas été utilisés pour déterminer le modèle cinétique

III-2.4.2 A partir du mécanisme réactionnel supposé

Pour une température donnée, la vitesse de réaction obtenue à partir du mécanisme réactionnel peut être exprimée par :

$$r = k' P_{TOL} P_{H_2} / (1 + K_{TOL} P_{TOL})$$

où $k' = k K^{\circ}_{TOL}$.

On exprime la pression partielle de toluène et le flux molaire initiale d'hydrogène de la même façon que dans le chapitre III-2.4.1. On obtient la vitesse de réaction en fonction de la fraction molaire initiale de toluène et de la conversion, c'est-à-dire :

$$P_{TOL} = (1-X) P_{TOTAL} / (z+1-3X)$$

$$P_{H_2} = (z-3X) P_{TOTAL} / (z+1-3X) .$$

Il faut remarquer que dans le cas de l'alimentation du mélange liquide (toluène-méthylcyclohexane) par la pompe à déplacement positif, la pression partielle d'hydrogène doit être exprimée par :

$$P_{H_2} = (z-3X-K^*) P_{TOTAL} / (z+1-3X)$$

où $K^* = F^{\circ}_{MCH} / F^{\circ}_{TOL}$.

En intégrant cette expression de la vitesse de la même manière que dans le chapitre III-2.4.1, on peut calculer les conversions pour différentes valeurs de W/F°_{TOL} .

Les conversions calculées à partir de ce modèle ont été comparées aux conversions expérimentales à l'aide du

test statistique (annexe 6) pour tous les points utilisés pour déterminer le modèle cinétique (figure 22).

Finalement, pour une vraie vérification du modèle nous avons calculé les conversions pour tous les points expérimentaux qui n'ont pas été utilisés pour déterminer le modèle cinétique. La comparaison de la conversion calculée et la conversion expérimentale est présentée sur la figure 23.

III-2.5 Discussion des résultats

En analysant les résultats de la vérification des modèles on peut conclure que le modèle cinétique obtenu à partir de la loi de puissance est valable seulement pour les mêmes conditions opérationnelles où les paramètres du modèle (α , β , k^0 et E) ont été trouvés (voir figure 20). En effet, dans le cas de l'alimentation par les saturateurs, la pression partielle de l'hydrogène ne varie pas beaucoup (tableau 7a) et on peut la prendre comme une constante. Par contre, dans le cas de l'alimentation par la pompe à déplacement positif, la pression partielle de l'hydrogène varie et ne peut pas être considérée comme une constante (tableau 7b).

Les résultats du test statistique permettent de conclure que l'hypothèse que la conversion expérimentale est égale à la conversion calculée à l'aide du modèle obtenu à

partir du mécanisme réactionnel, ne peut pas être rejetée à 95% (test K^2).

L'énergie d'activation de 50.2kJ/mol et la chaleur d'adsorption du toluène de 40.0kJ/mol, calculées à l'aide du modèle obtenu à partir du mécanisme réactionnel, sont en accord avec les travaux de Kehoe et de Butt (19). Ceux-ci ont trouvé, pour l'hydrogénation du benzène sur nickel, l'énergie d'activation de 51.450kJ/mol et la chaleur d'adsorption du benzène de 34.570kJ/mol.

Les résultats de la vérification du modèle obtenu à partir du mécanisme réactionnel sont satisfaisants (voir figure 22). Ce modèle s'adapte aussi bien pour le type d'alimentation du toluène par la pompe à déplacement positif que pour l'alimentation par les saturateurs (voir figure 23).

Selon les résultats du calcul présentés en annexe 1, on peut voir que les critères de conception du réacteur tubulaire intégral ne sont pas respectés dans le cas où le catalyseur n'est pas mélangé avec de la laine d'acier et dans le cas où le catalyseur est sous forme de pastilles.

En analysant les conversions obtenues sur l'aérogel Ni/SiO₂ sans de la laine d'acier et les conversions obtenues sur les pastilles, on peut conclure que la réaction est freinée par la diffusion du mélange réactionnel à l'intérieur de la couche de l'aérogel ou de la pastille.

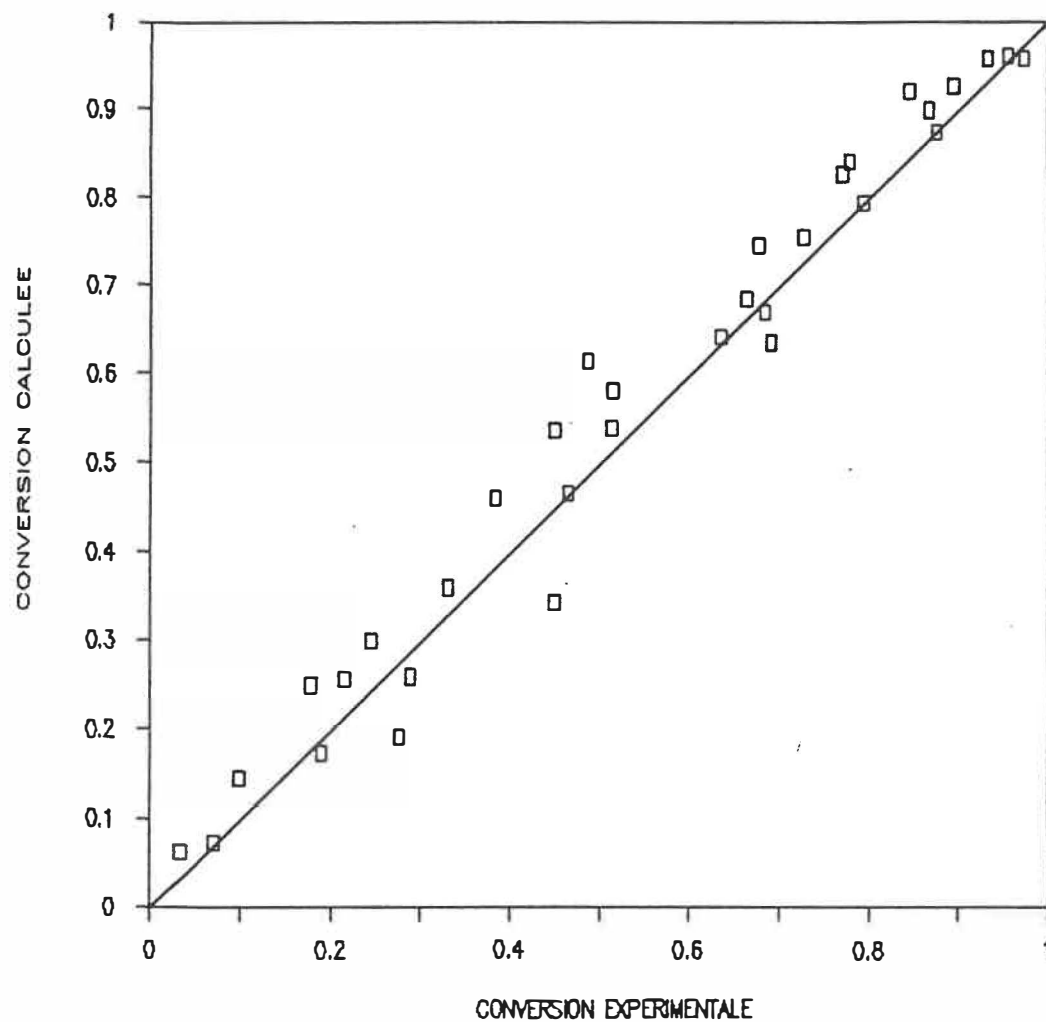


FIGURE 22 : Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux utilisés pour déterminer le modèle cinétique

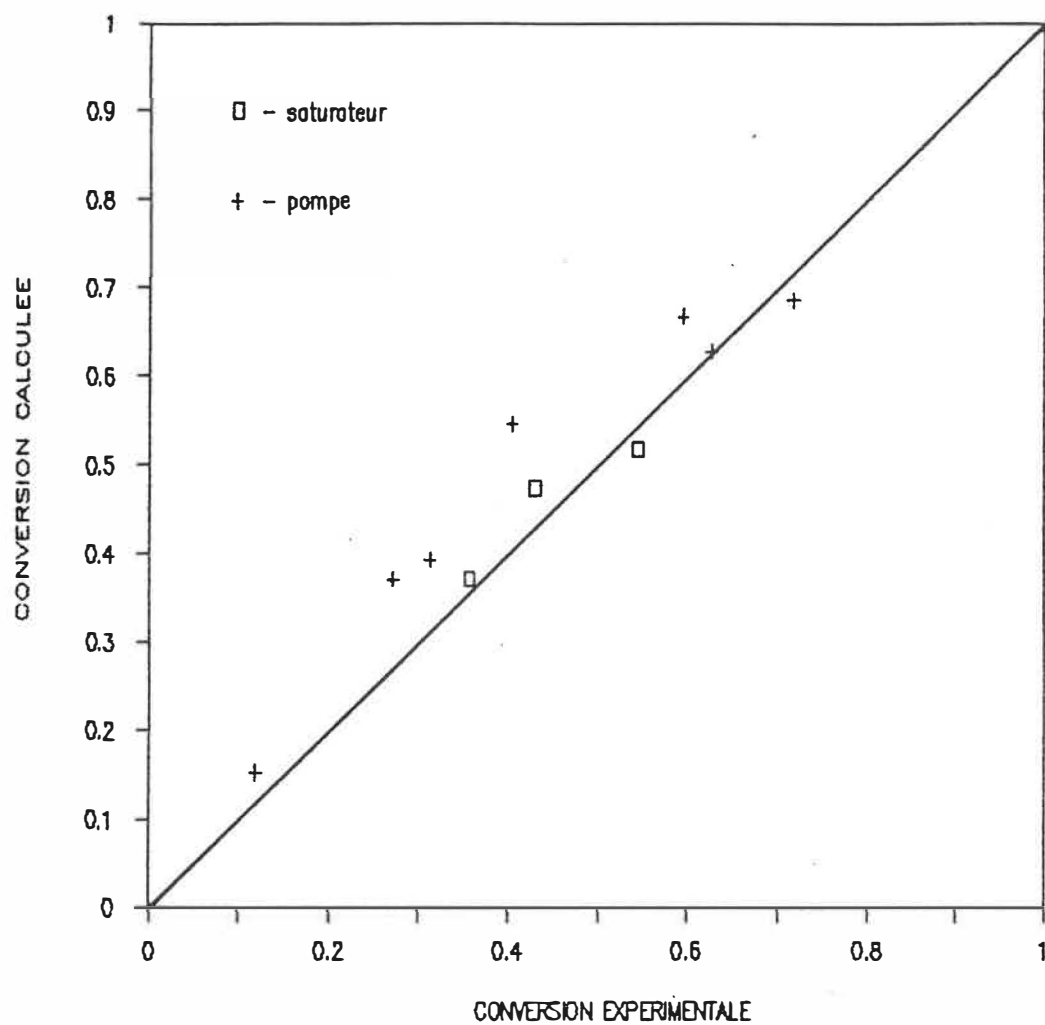


FIGURE 23 : Conversion expérimentale et conversion calculée pour les points expérimentaux qui n'ont pas été utilisés pour déterminer le modèle cinétique

CHAPITRE IV

CONCEPTION ET REALISATION D'UN MONTAGE POUR
L'HYDROGENATION DU TOLUENE SUR L'AEROGEL Ni/SiO_2
EN LIT FLUIDISE

La réalisation industrielle de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂ à l'aide de la technique du lit mobile serait possible grâce aux nombreux avantages des réacteurs à lit fluidisé. Nous avons réalisé un tel réacteur et choisi les conditions opératoires de telle manière que les modèles homogènes puissent être valides.

IV-1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental réalisé pour l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂ fluidisé est illustré à la figure 19.

Il est composé de cinq parties principales:

- section d'alimentation
- réacteur à lit fluidisé
- enceinte pour l'activation
- capteur de particules
- bloc analytique

IV-1.1 Section d'alimentation

L'hydrogène provenant d'une bonbonne passe après détente par un rotamètre à bille. Le réglage du débit s'effectue par une vanne micrométrique (V1) placée après le rotamètre. A l'aide de trois vannes V2, V3, V4

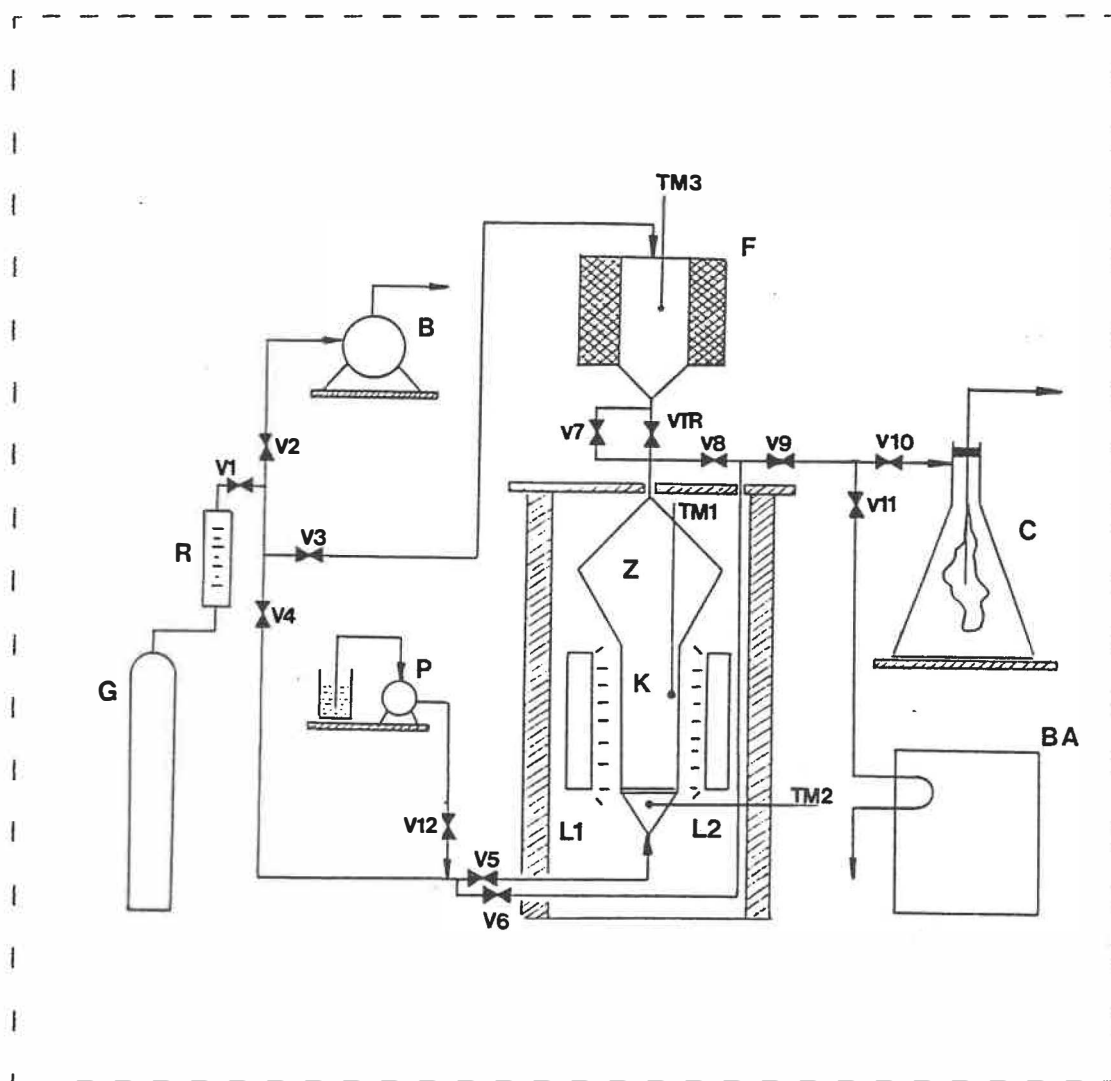


FIGURE 24 : Schéma du montage expérimental pour
l'étude de l'hydrogénation du toluène
sur l'aérogel Ni/SiO₂ en lit fluidisé

LEGENDE DE LA FIGURE 24

B	débimètre à gaz
C	cyclône et filtre
D	distributeur
G	gaz comprimé
F	four d'activation
K	réacteur en pyrex
L1, L2	lampe infrarouge
P	pompe à déplacement positif
R	rotamètre
Z	zone de désengagement
BA	bloc analytique
V1-11	vanne micrométrique
VTR	vanne tout ou rien
TM1-3	thermocouples

l'hydrogène peut être acheminé:

- soit au débimètre à gaz B
- soit à l'enceinte pour l'activation
- soit au réacteur à lit fluidisé .

Le toluène qui est alimenté à l'état liquide par la pompe P à déplacement positif à des débits allant de 0.1 à 9.9ml/min (de 0.1ml/min par l'incrément) est d'abord évaporé dans des conduits d'acier inoxydable chauffés par des résistances électriques. Ensuite, il est mélangé à l'hydrogène.

IV-1.2 Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé est constitué de trois parties:

- la base du réacteur en métal poreux qui agit comme distributeur;
- la partie cylindrique de 0.1m de diamètre et de 0.3m de longueur en pyrex formant l'enceinte du lit fluidisé;
- la partie supérieure conique en acier inoxydable qui sert de zone de désengagement .

Le réacteur peut être amené à la température désirée à l'aide de lampes chauffantes L1 et L2. Le thermocouple TM1 permet de mesurer la température au sein du lit fluidisé. L'ensemble est placé à l'intérieur d'un écran thermique de tôle isolée dans lequel une fenêtre est aménagée pour

pouvoir observer le comportement du lit fluidisé.

Deux sorties, une en bas du réacteur, l'autre en haut de celui-ci permettent de déterminer à l'aide de manomètres la perte de charge à travers le lit fluidisé. Une troisième sortie ainsi qu'un thermocouple placé au niveau du distributeur sert à mesurer la pression et la température du mélange gazeux.

IV-1.3 Enceinte pour l'activation

Le chauffage ainsi que la partie cylindrique en pyrex du réacteur, utile pour la visualisation de la fluidisation ne permettaient pas d'effectuer l'activation à 400°C de l'aérogel Ni/SiO₂ directement dans le réacteur. Pour cela nous avons superposé le réacteur d'une enceinte spéciale permettant l'activation de l'aérogel et par la suite son transport au réacteur à lit fluidisé.

L'enceinte pour l'activation est constituée d'un tube de 0.075m de diamètre et de 0.25m de longueur en acier inoxydable avec une base conique pour faciliter le transport de l'aérogel. L'enceinte est placée dans une boîte métallique très bien isolée. Le chauffage est assuré par quatre éléments chauffants encastrés de forme semi-cylindrique. Le thermocouple TM3 permet de suivre la température lors de l'activation.

IV-1.4 Capteur des particules

Le mélange réactionnel sortant du réacteur passe par deux vannes micrométriques (V8, V9). Une faible partie de mélange est acheminée au bloc analytique, le reste est envoyé à un dispositif qui retient les particules solides. Il s'agit d'un récipient dans lequel le mélange entre par le côté et sort, après avoir traversé un filtre de papier, par le centre. L'aérogel retenu peut être alors pesé, ce qui permet de quantifier l'empatement pendant la fluidisation.

IV-1.5 Bloc analytique

Le bloc analytique est constitué des mêmes parties que celui utilisé pour l'étude cinétique. Cependant il faut remarquer que pour assurer une pression constante dans la vanne d'échantillonnage il fallait, dépendant des débits, régler les vannes V10 et V11.

IV-1.6 Procédure opérationnelle

Avant d'entamer l'hydrogénation sur l'aérogel fluidisé il fallait d'abord activer le catalyseur. Pour cela, un courant d'hydrogène est envoyé à travers l'aérogel (NiO/SiO_2) placé dans l'enceinte pour l'activation. La procédure d'activation est la même que celle décrite au

chapitre I-1.5 . Cependant, pour assurer la réduction de toute la masse d'aérogel, l'activation à 400°C était maintenue pendant 48 heures.

Lors de l'activation, la vanne tout ou rien V placée au dessous de l'enceinte pour l'activation, est fermée et l'hydrogène qui a traversé l'aérogel passe par la vanne V7 qui est ouverte. Dans le conduit entre l'enceinte et la vanne V7 de la laine d'acier était placée pour éviter l'empatement de l'aérogel.

Durant l'activation les vannes V2,V4,V8,V12 sont fermées. Parcontre les vannes V3,V5,V6,V7,V9,V10,V11 sont ouvertes. Ce circuit permet à l'hydrogène de passer aussi par le réacteur à lit fluidisé encore vide éliminant ainsi toute trace d'air.

Le transport dans le réacteur de l'aérogel activé mais refroidi à 100°C est réalisé en ouvrant la vanne tout ou rien et en fermant la vanne V7. L'aérogel s'écoule généralement sans difficulté dans le réacteur.

Après le transport de l'aérogel le sens de l'écoulement de l'hydrogène est changé. Pour cela les vannes V2,V3,V6,V7 et la vanne tout ou rien sont fermées. En même temps on ouvre les vannes V4,V8 et V12. L'appareillage est alors prêt pour l'étude de l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé.

Afin de respecter les contraintes dictées par la vitesse minimale de fluidisation du catalyseur Ni/SiO₂

activé (25) et par le débit volumique maximal de la pompe à déplacement positif (9.9ml/min), les expériences préliminaires ont dues être effectuées pour certaines conditions opératoires. Les conditions étaient les suivantes: fraction molaire de toluène à l'entrée du réacteur égale à 0.0345, températures 110°C et 130°C, masse du catalyseur égale à 23.7g, vitesse superficielle du gaz égale à 10.36cm/s.

IV-2 DONNEES EXPERIMENTALES ET ANALYSE

IV-2.1 Résultats expérimentaux

Le tableau 10, qui représentent la conversion en fonction de W/F°_{TOL} , résume les résultats expérimentaux préliminaires de l'étude de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂ destiné au lit fluidisé.

Tableau 10: Conversion en fonction de $W/F_{\text{O}_2\text{TOL}}$ pour
l'aérogel Ni/SiO₂ en lit fluidisé

DEBIT H ₂ [m ³ /s]	DEBIT TOLUENE [m ³ /s]	W/F _{O₂TOL} [gmin/mol]	TEMPERATURE [C]	CONVERSION
8.1x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻⁷	307.8	110	0.0668
8.1x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻⁷	307.8	130	0.1764

En ce qui concerne la fluidisation on doit remarquer qu'elle est différente pour l'aérogel Ni/SiO₂ activé et non-activé (NiO/SiO₂). En effet, l'aérogel activé demande une vitesse superficielle du gaz deux fois plus grande que la vitesse nécessaire à la fluidisation de l'aérogel non-activé. De plus pour l'aérogel activé la hauteur du lit fluidisé pour la même vitesse superficielle est deux à trois fois plus petite que dans le cas de l'aérogel non-activé. Ces différences seront élucidées par Carine Lauga qui finit actuellement sa maîtrise.

IV-2.2 Application du modèle cinétique

Le réacteur d'hydrogénation à lit fluidisé a été d'abord considéré comme réacteur en écoulement piston. En utilisant l'équation de vitesse de réaction (modèle obtenu à partir du mécanisme réactionnel), la conversion théorique

a été calculée en intégrant l'équation usuelle de bilan en régime permanent ($W/F^{\circ}_{\text{TOL}} = dX/r$).

Après, le réacteur pilote a été considéré comme réacteur parfaitement agité. Dans ce cas, en connaissant l'expression de vitesse de réaction la conversion théorique a été obtenue à l'aide de l'équation

$$W/F^{\circ}_{\text{TOL}} = X/r$$

La comparaison entre des conversions expérimentales et les conversions calculées, en appliquant l'équation cinétique identifiée, pour le modèle en écoulement piston et pour le modèle parfaitement agité est présentée sur la figure 25.

Selon la figure 25 on peut constater que l'application de deux modèles simples (modèles homogènes) pour caractériser l'hydrogénation du toluène en lit fluidisé, donne des résultats identiques. Cela est causé par la faible vitesse de réaction qui est associée au choix des divers paramètres expérimentaux. En plus, ces résultats permettent de conclure que le modèle cinétique établi est adéquat pour décrire l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO₂.

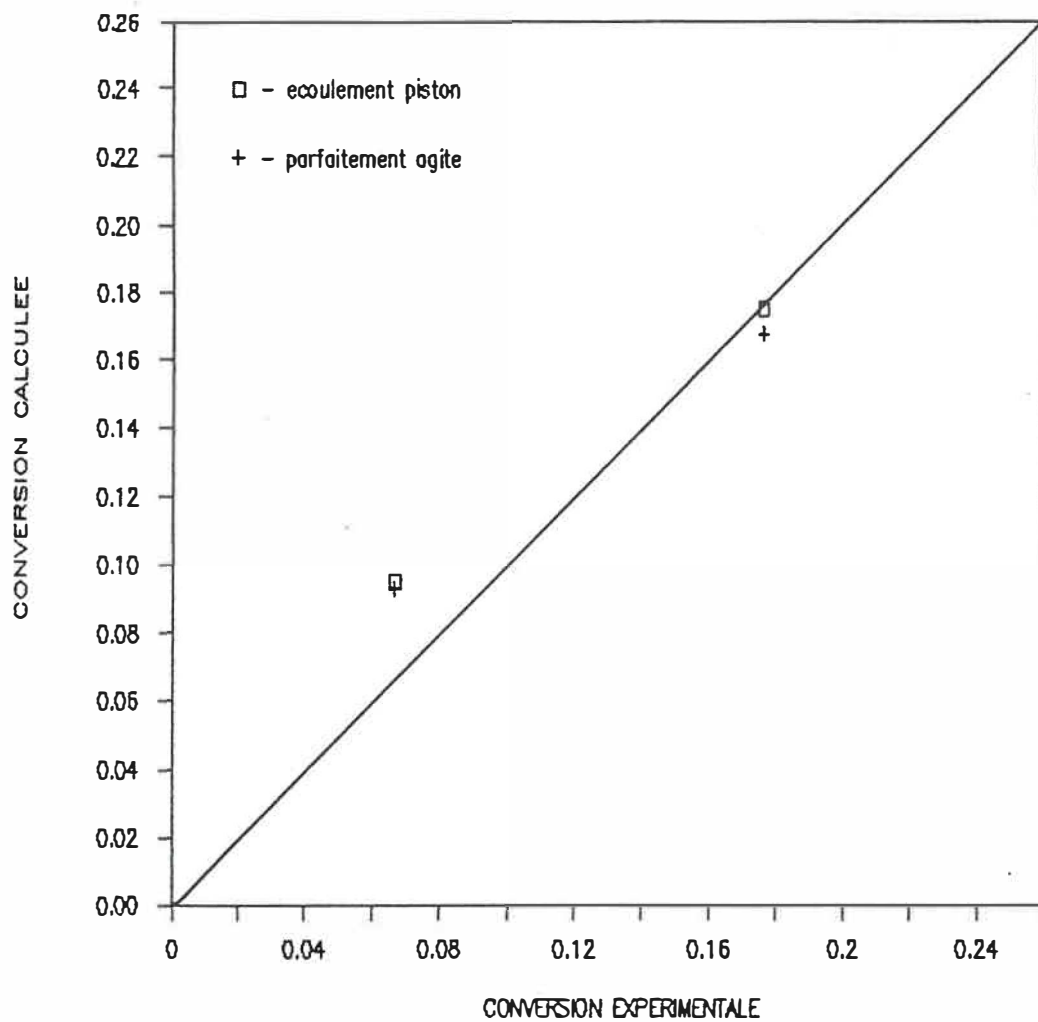


FIGURE 25: Conversions expérimentales et conversions calculées du lit fluidisé

CONCLUSIONS

De l'étude du comportement des aérogels, on peut constater que les aérogels en couche ont tendance, sous la poussée d'un gaz, à se réarranger de manière à offrir une meilleure perméabilité, donc une plus faible résistance à l'écoulement.

L'écoulement des gaz, à travers les couches d'aérogel qui ont subi le réarrangement (qui est irréversible) peut être représenté par l'équation de Blake-Kozeny.

Par un traitement thermique (jusqu'à 400°C) des aérogels, on crée dans la couche compactée une nouvelle porosité conduisant à une très grande perméabilité. Cette nouvelle porosité, qui confère aux couches d'aérogel une faible perte de charge, est le résultat de transformations chimiques au niveau microscopique.

L'écoulement des gaz à travers les couches d'aérogel traitée thermiquement peut être représentée par l'équation de Blake-Kozeny.

La perte de charge initiale du lit compacté qui est une mesure de la poussée du gaz, a un effet considérable sur la création de la très grande perméabilité du lit.

L'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 en couche compactée mais poreuse est accompagnée d'un gradient de température, ce qui ne permet pas de réaliser l'étude cinétique de façon acceptable.

L'étude cinétique de l'hydrogénation du toluène sur l'aérogel Ni/SiO_2 permet de dégager les résultats suivants

valables pour des températures allant de 90 à 150°C.:

- l'activité catalytique de l'aérogel Ni/SiO₂ reste pratiquement constante au cours d'un fonctionnement prolongé;
- jusqu'à la plus haute conversion obtenue, 98%, la sélectivité est toujours de 100%;
- le mécanisme réactionnel est celui de Rideal-Eley, où l'étape limitante est l'hydrogène réagissant avec le toluène adsorbé sur la surface du catalyseur;
- l'équation de vitesse de réaction est donnée par:

$$r = k K_{\text{TOL}} P_{\text{TOL}} P_{\text{H}_2} / (1 + K_{\text{TOL}} P_{\text{TOL}})$$

où $k = 4.6 \times 10^{-4} \exp(-50200/RT) \text{ mol/gcat.s.Pa}$

$K_{\text{TOL}} = 4.1 \times 10^{-9} \exp(40000/RT) \text{ Pa}^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- LEPAGE, J.F., "Catalyse de contact", IFF Edition Technip Paris, (1978).
- 2- TEICHNER, S.J., NICOLAON, G.A., VICARINI, M.A., "Adv. Colloid Interf.Sci.", 5, 245, (1976).
- 3- PLASTIRAS, Y., "Propriétés gélifiantes des aérogels de silice, vis-à-vis de l'eau pure ou salée, de l'acide nitrique concentré et de la diméthylhydrazine dissymétrique", Thèse de doctorat 3e cycle, Lyon (1977).
- 4- MOUTEL, J., "Préparation et étude des propriétés des aérogels de silice utilisés comme radiateurs dans les détecteurs Cerenkov", Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon, (1977).
- 5- VICARINI, M., "Sur une nouvelle méthode d'élaboration des aérogels d'oxydes minéraux purs ou mixtes et quelques unes de leurs propriétés", Thèse de Doctorat, Lyon, (1969).
- 6- ASTIER, M., BERTRAND, A., BIANCHI, D., CHENARD, A., GARDES, G.E.E., PAJONK, G., TAGHAVI, M.B., TEICHNER, S.J., VILLEMIN, B.L., Preparations of Catalysts, 315, (1976).
- 7- TAGHAVI, M.B., Thèse d'état de l'Université Claude Bernard , Lyon, (1977).

- 8- CHAOUKI, J., "Hydrogénation sélective du cyclopentadiène sur l'aérogel $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, fluidisé", Thèse de Philosophie Doctor, Ecole Polytechnique de Montréal, (1985).
- 9- BIRD, R.B., STEWART, W.E. et LIGHTFOOT, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, (1960).
- 10- GELDART, D., Powder Technol., 6, 201, (1972),
- 11- CHAVARIE, C., PAJONK, G.M., KLVANA, D., CHAOUKI, J., TEICHNER, S.J., Second World Congress of Chemical Engineering, Montreal, Canada, (1981).
- 12- PEPIN, G., "Etude de l'hydrogénation du toluène", Projet de fin d'études, Ecole Polytechnique, (1986).
- 13- HERBO, C., Bull.Soc.Chim.Belg., 50, (1941), 257.
- 14- ALCHUDZHAN, A.A., VEDENSKIJ, A.A., J.Chim.gen.(URSS), 16, (1946), 415; Chem.Abst., 41, 644 et 42, 8596.
- 15- NICOLAI, J., MARTIN, R., JUNGERS, J.C., Bull.chim.belges, 57, (1948), 555.
- 16- FLID, R.M., In.Proceedings Inst.Fine Chem.Technol., No 6, Moscow, (1956).
- 17- ROSS, R.A. et WALSH, B.G., J.Appl.Chem., (1961), 469-473.
- 18- GERMAIN, J.E., MAURELAND, R. et SINN, R., J.chim.Phys., 60, (1963), 1227.
- 19- KEHOE, J.P.G., BUTT, J.B., J.Appl.Chem.Biotechnol., 22, (1972), 23-30.
- 20- SICA, A.M., VALLES, E.M., et GIGOLA, C.E., J.Catal.,

- 51(1), (1972), 115-125.
- 21- MAMALADZE, L.M., NEKRASOV, N.V., GUDKOV, B.S. et KIPERMAN, S.L., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 92, (1977), 73-83.
- 22- MIRATODOS, C., DALMON, J.A., MARTIN, G.A., Journal of catalysis, 105, 405-415, (1987).
- 23- DELMON, B., "Introduction à la cinétique hétérogène", I.F.P., Edition Technip, Paris 15e, (1969).
- 24- PERRIER, M., "Etude de la cinétique d'oxydation catalytique du benzène en anhydride maléique dans un réacteur tubulaire intégral", Mémoire de Maîtrise ès sciences appliquées, Ecole Polytechnique de Montréal, (1982).
- 25- KLVANA, D., CHADUKI, J., LAUGA, C., CHAVARIE, C., KUSOHORSKY, D., PAJONK, J.M., "Study of the Performance of Fluidised Ni/SiO₂ Aerogel for Toluene Hydrogenation", Congrès International de Fluidisation Banff, Canada, (1989).
- 26- CARL, L.Y., "Physical Properties", McGraw Hill, (1977).
- 27- RASE, H.F., "Chemical Reactor Design For Process Plants", John Wiley and Sons, New York, (1977).
- 28- MEARS, D.E., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 10, (4), 541, (1971).
- 29- ERGUN, S., Chem.Eng.Prog., 48, 89, (1952).
- 30- ANDERSON, J.B., Chem.Eng.Sci., 18, 147, (1963).

ANNEXE 1:

CALCULS DES CRITERES VERIFIANT
L'ECOULEMENT PISTON

Pour effectuer les différents calculs vérifiant l'écoulement piston, les suppositions suivantes ont été proposées:

- Le mélange réactionnel à l'état gazeux a une composition de 20% molaire de toluène et de 80% molaire d'hydrogène ($\alpha=4$).
- Température de réaction est égale à 150°C (423.15°K).
- Le flux molaire du mélange réactionnel est 1.10^{-4} mol/s.

A l'aide des corrélations de Carl (26) nous avons calculé les propriétés du mélange réactionnel les plus fréquemment utilisées. Elles sont compilées au tableau 1.

TABEAU 1: Propriétés du mélange réactionnel à 150°C

	TOLUENE	HYDROGENE	MELANGE
VISCOSITE μ [Pas]	99.103 $\times 10^{-7}$	109.095 $\times 10^{-7}$	106.938 $\times 10^{-7}$
DENSITE ρ [g/ml]	2.656 $\times 10^{-3}$	5.798 $\times 10^{-3}$	7.209 $\times 10^{-3}$
FLUX MASSIQUE G [g/s.m ²]	44.034	3.823	47.857
CHALEUR SPECIFIQUE C_p [J/mol.K]	147.406	28.959	52.647
CONDUCTIVITE THERMIQUE K [W/m.K]	2.600 $\times 10^{-2}$	22.834 $\times 10^{-2}$	18.787 $\times 10^{-2}$

Les critères de conception du réacteur tubulaire intégral sont les suivantes:

CRITERE	RELATION UTILISEE
Gradient de vitesse Rase (27)	$D/d_p > 10$
Dispersion axiale Lepage (1)	$L/d_p > 50$
Diffusion radiale Mears (28)	$\frac{ \Delta H r_m \rho_b D^2}{\Lambda_r T_w} < 1.6 \frac{RT_w}{E^*} \frac{1}{1+16\Lambda_r/h_1 D}$
Perte de charge Ergun (29)	$\frac{\Delta P \rho}{G^2} \frac{d_p}{L} \frac{\epsilon^3}{1-\epsilon} = 150 \frac{1-\epsilon}{d_p G/\mu} + 1.75$
Gradient interfacial de concentration Lepage (1)	$Re > 30$
Gradient interfacial de température Mears (28)	$\frac{ \Delta H r_m \rho_b d_p}{h_b T_b} < 0.30 \frac{R T_b}{E^*}$
Gradient intraparticulaire massique et thermique Anderson (30)	$\frac{ \Delta H r_m \rho_b d_p^2}{T_b \Lambda} < \frac{4 T_b R}{3 E^*}$

- où D = diamètre intérieur du réacteur
- d_p = diamètre des particules de catalyseur
- L = longueur du réacteur
- ΔH = chaleur dégagée par la réaction
- r_m = vitesse moyenne de réaction
- ρ_p = densité de particule du catalyseur
- ρ_b = densité apparente du catalyseur
- λ_r = conductivité thermique radiale
- T_w = température à la paroi
- h_i = coefficient de transfert de chaleur interne à la paroi
- E^* = énergie d'activation apparente
- ΔP = perte de charge au travers le lit catalytique
- ϵ = taux de vide
- T_b = température du gaz
- T_s = température à la surface du catalyseur
- λ = conductivité thermique effective du catalyseur

CORRELATION UTILISEES:

Coefficient de transfert de chaleur interne à la paroi:

$$h_i D / K = 3.5 (d_p G / \mu)^{0.7} \exp(-4.6 d_p / D)$$

Conductivité thermique radiale effective:

$$\lambda_r = \lambda^0_r + 0.0025 d_p G / \mu [1 + 46 (d_p / D)^2]$$

$$A_{\text{pr}}^{\text{co}} = K_{\text{EC}} + K_{\text{EB}}$$

$$K_{\text{EC}}/K_{\text{g}} = \epsilon + (1-\epsilon)/[0.2+(2K_{\text{g}}/3K_{\text{s}})]$$

$$K_{\text{EB}} = \beta'' \epsilon d_{\text{p}} h_{\text{b}} + (1-\epsilon)/[(1/K_{\text{s}})+(1/d_{\text{p}} h_{\text{b}} \beta'')]$$

Coefficient de transfert de chaleur radial entre les particules de solide:

$$h_{\text{b}} = \frac{1.952 \times 10^{-7} T^3}{1 + \frac{\epsilon}{2(1-\epsilon)} \cdot \frac{(1-\epsilon)}{e}}$$

où K_{g} = conductivité du gaz

K_{s} = conductivité du solide

e = émissivité du solide

$\beta'' = 1$ (pour le catalyseur sous forme de poudre)

Coefficient de transfert de température entre le gaz et le lit:

$$h_{\text{g}} = C_{\text{p}} J_{\text{h}} G / Pr^{2/3}$$

$$J_{\text{h}} = 1.08 J_{\text{D}}$$

$$J_{\text{D}} = 0.357 / [\epsilon \cdot (d_{\text{p}} G / \mu)^{0.357}]$$

$$Pr = C_{\text{p}} \mu / K$$

Les vérifications des critères de conception du réacteur tubulaire intégral, pour le catalyseur mélangé avec de la laine d'acier, sont les suivantes:

CRITERE	VALEURS CALCULEES	CRITERE RESPECTE
Gradient de vitesse	$365 > 10$	oui
Dispersion axiale	$11500 > 50$	oui
Diffusion radiale	$2.55 \times 10^{-3} < 4.35 \times 10^{-3}$	oui
Perte de charge	< 2667	oui
Gradient inter-facial de conc.	$32.6 > 30$	oui
Gradient inter-facial de temp.	$4.3 \times 10^{-4} < 0.02$	oui
Gradient intra-particulaire massique et thermique	$2.6 \times 10^{-4} < 0.1$	oui

Les vérifications des critères de conception du réacteur tubulaire intégral, pour le catalyseur sans de la laine d'acier, sont les suivantes:

CRITERE	VALEURS CALCULEES	CRITERE RESPECTE
Gradient de vitesse	$1 < 10$	non
Dispersion axiale	$2.4 < 50$	non
Diffusion radiale	$3.70 \times 10^{-2} > 4.35 \times 10^{-3}$	non
Perte de charge	> 2667	non
Gradient inter-facial de conc.	$1.39 < 30$	non
Gradient inter-facial de temp.	$1.97 \times 10^{-2} \approx 0.02$	non
Gradient intra-particulaire massique et thermique	$6.4 > 0.1$	non

Les vérifications des critères de conception du réacteur tubulaire intégral, pour le catalyseur sous forme de pastilles, sont les suivantes:

CRITERE	VALEURS CALCULEES	CRITERE RESPECTE
Gradient de vitesse	$1.2 < 10$	non
Dispersion axiale	$33.33 < 50$	non
Diffusion radiale	$6.45 \times 10^{-3} > 4.35 \times 10^{-3}$	non
Perte de charge	< 2667	oui
Gradient inter-facial de conc.	$26.8 < 30$	non
Gradient inter-facial de temp.	$3.2 \times 10^{-3} < 0.02$	oui
Gradient intra-particulaire massique et thermique	$17.9 > 0.1$	non

ANNEXE 2 :

ETUDE DU COMPORTEMENT DES AEROGELS EN LIT FIXE
A FROID

1. Evolution de la perte de charge d'un lit d'aérogel
avec le temps (figure 3)

masse du catalyseur = 0.183 g
longueur du lit = 30 mm
densité apparente du lit = 0.096 g/ml
vitesse superficielle w_1 = 0.0033 m/s
 w_2 = 0.0086 m/s
 w_3 = 0.0162 m/s

TEMPS [min]	PERTE DE CHARGE [mmHg]		
	w_1	w_2	w_3
2	60	98	178
4	78	112	188
6	87	108	186
8	90	106	185
10	80	106	185
12	63	106	185
14	50	105	182
16	48	105	182
18	47	105	180
20	46	105	180
22	46	104	180
24	46	104	180
26	44	104	180
28	44	104	180
30	44	104	180

2. Evolution de la perte de charge d'un lit d'aérogel
avec le temps (figure 4)

masse du catalyseur = 0.183 g
longueur du lit = 25 mm
densité apparente = 0.115 g/ml
vitesse superficielle w_1 = 0.0037 m/s
 w_2 = 0.0021 m/s

TEMPS [min]	PERTE DE CHARGE [mmHg]	
	w_1	w_2
2	90	44
4	150	65
6	190	80
8	216	88
10	220	88
12	210	90
14	192	94
16	180	96
18	174	96
20	170	96
22	168	96
24	164	96
26	164	96
28	162	96
30	162	96

3. Dépendance de la perte de charge d'un lit
d'aérogel sur la vitesse superficielle
du gaz (figure 5)

$m_{cat} = 0.183 \text{ g}$ $L = 20 \text{ mm}$ $\rho_{app3} = 0.144$ g/ml		$m_{cat} = 0.183 \text{ g}$ $L = 25 \text{ mm}$ $\rho_{app2} = 0.115$ g/ml		$m_{cat} = 0.183 \text{ g}$ $L = 30 \text{ mm}$ $\rho_{app1} = 0.096$ g/ml	
$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	PERTE DE CHARGE [mmHg]	$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	PERTE DE CHARGE [mmHg]	$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	PERTE DE CHARGE [mmHg]
2.04	50	2.72	35	2.63	5
3.58	84	4.97	32	3.31	5
6.35	140	8.22	50	4.11	6
9.12	185	11.59	70	6.02	7
13.60	270	15.21	88	8.14	9
18.42	330	20.10	88	13.02	14
16.18	296	25.80	106	17.67	19
9.67	196	17.26	74	24.99	26
3.18	70	13.35	62	17.14	18
		9.37	44	10.85	12

4. Evolution de la perte de charge avec
le coefficient de compactage (figure 6)

masse du catalyseur = 0.183 g
vitesse superficielle = 0.008 m/s
longueur initial du lit = 34 mm

LONGUEUR DU LIT L [mm]	CEFFICIENT DE COMPACTAGE alpha	PERTE DE CHARGE ΔP [mmHg]	$\Delta P/L$ [mmHg/mm]
30	1.13	10	0.33
25	1.36	42	1.68
20	1.70	160	8.00
18	1.89	375	20.83

5. Dépendance de la perte de charge sur
la nature du gaz (figure 7a)

masse du catalyseur = 0.183 g
longueur du lit = 22.5 mm
densité apparente = 0.128 g/ml

HYDROGENE		AIR	
w.10 ⁻³ [m/s]	PERTE DE CHARGE [mmHg]	w.10 ⁻³ [m/s]	PERTE DE CHARGE [mmHg]
7.77	132	7.28	208
11.34	174	10.60	264
18.27	268	19.93	492
13.68	202	13.91	362
10.10	154	8.32	230
4.72	74	6.29	178

ANNEXE 3 :

TRAITEMENT THERMIQUE

1. Evolution de la perte de charge avec
la temperature (figure 9)

masse du catalyseur = 0.183 g
longueur du lit = 17 mm
densité apparente = 0.257 g/ml

TEMPERATURE [C]	PERTE DE CHARGE [mmHg]	
	HYDROGENE	AZOTE
20	1150	2025
170		2210
180	1500	
230	1500	
240		2280
270	1350	2330
280	1250	
300		2275
310	810	2100
330	340	1500
360	150	320
400	16	25

2. Dépendance de la perte de charge de divers
aérogels sur la vitesse superficielle du gaz
(après activation à l'hydrogène)
(figure 10)

AEROGEL	Ni/SiO ₂		SiO ₂		Al ₂ O ₃	
DENSITE APPARENTE [g/ml]	0.127		0.355		0.410	
	w.10 ⁻³ [m/s]	ΔP [mmHg]	w.10 ⁻³ [m/s]	ΔP [mmHg]	w.10 ⁻³ [m/s]	ΔP [mmHg]
	16.9	84	4.2	110	5.1	6
	31.6	148	6.6	164	8.1	10
	21.6	96	11.5	270	15.2	14
	5.9	26	17.3	386	20.5	18
	8.1	32	25.6	518	31.4	26

3. Effet de divers traitements sur la perte
de charge de l'aérogel (figure 11)

APRES ACTIVATION		APRES OXYDATION		APRES REDUCTION	
$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	ΔP [mmHg]	$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	ΔP [mmHg]	$w \cdot 10^{-3}$ [m/s]	ΔP [mmHg]
5.9	26	4.9	96	6.2	100
8.1	32	6.4	144	8.5	130
16.9	84	10.8	226	15.9	240
21.6	96	14.9	296	22.3	302
31.6	148	23.5	430		

ANNEXE 4 :

ETUDE CINETIQUE

1. Conversion en fonction de W/F°_{TOL} pour
l'aérogel Ni/SiO₂ mélangé avec de la laine
d'acier (figure 17)

W/F°_{TOL} [g.min/mol]	W [g]	T [C]	Y°_{TOL}	CONVERSION
451.7	0.163	90	0.1251	0.0340
534.9	0.183	90	0.1235	0.0706
1370.6	0.183	90	0.1246	0.2763
1834	0.163	90	0.1254	0.2883
2440	0.163	90	0.1243	0.4502
451.7	0.163	110	0.1251	0.0994
534.9	0.183	110	0.1235	0.1900
772.4	0.163	110	0.1257	0.1785
916	0.163	110	0.1239	0.2453
1433	0.163	110	0.1251	0.3837
1834	0.163	110	0.1254	0.5156
2128	0.183	110	0.1247	0.6838
2440	0.163	110	0.1243	0.7273
383	0.163	130	0.1224	0.2150
535.2	0.183	130	0.1227	0.3311
824	0.183	130	0.1244	0.5138
943.3	0.163	130	0.1251	0.4875
991	0.183	130	0.1266	0.6355
1180.9	0.163	130	0.1243	0.6780
1262.7	0.183	130	0.1242	0.7947
1342	0.163	130	0.1257	0.7710
1490	0.183	130	0.1246	0.8677
1597.8	0.163	130	0.1257	0.8951
1695.7	0.183	130	0.1255	0.9324
1706.7	0.183	130	0.1248	0.9557
383	0.163	150	0.1225	0.4648
451.7	0.163	150	0.1251	0.4497
535.2	0.183	150	0.1227	0.6910
592.6	0.163	150	0.1239	0.6635
772.4	0.163	150	0.1257	0.7791
824	0.183	150	0.1244	0.876
898.6	0.163	150	0.1244	0.8453
991	0.183	150	0.1252	0.9732

2. Conversion en fonction de W/F°_{TOL} pour
l'aérogel Ni/SiO₂ compacté sans laine d'acier
(figure 18)

$$W = 0.183 \text{ g}$$

W/F°_{TOL} [g.min/mol]	ρ_{app} [g/ml]	T [C]	y°_{TOL}	CONVERSION
530.5	0.136	90	0.1206	0.0425
2550	0.136	90	0.1234	0.2215
763	0.317	90	0.1220	0.1599
511	0.136	110	0.1199	0.1000
2550	0.136	110	0.1227	0.5789
749.3	0.317	110	0.1218	0.3651
1504	0.317	110	0.1233	0.6353
510.7	0.136	130	0.1200	0.2407
530.5	0.136	130	0.1192	0.2553
763	0.317	130	0.1220	0.4926
1504	0.317	130	0.1233	0.9081
529.8	0.136	150	0.1194	0.5415
462	0.317	150	0.1194	0.3212
745	0.317	150	0.1210	0.6281

3. Conversion en fonction de W/F°_{TOI} pour
l'aérogel Ni/SiO₂ compacté en pastilles et
pastilles réduites en poudre (figure 19)

$W = 0.183 \text{ g}$

W/F°_{TOI} [g.min/mol]	TEMPERATURE [C]	TYPE DE LIT	CONVERSION
749	130	pastilles	0.3185
1116	130	pastilles	0.5521
420	130	pastilles	0.1603
1425	130	pastilles	0.7430
1285	130	pastilles	0.6286
942	130	pastilles	0.3999
511	130	poudre	0.2223
1397	130	poudre	0.6294
876	130	poudre	0.4513
1231	110	pastilles	0.3070
1828	110	pastilles	0.4181
730	110	pastilles	0.1401
1074	110	poudre	0.2308
1604	110	poudre	0.4532
385	150	pastilles	0.3550
610	150	pastilles	0.5733
782	150	pastilles	0.7418
480	150	pastilles	0.4805
556	150	poudre	0.5861

4. Conversion en fonction de W/F°_{TOL} pour
différentes fractions molaires initiales
du toluène

a) alimentation par la pompe à déplacement positive

$$W = 0.183 \text{ g}$$

W/F°_{TOL} [g.min/mol]	T [C]	DEBIT VOLUMIQUE DE POMPE [ml/min]	MELANGE LIQUIDE $\frac{C_{MCH}}{C_{TOL}}$	y°_{TOL}	X
871	130	0.5	17.83	0.0378	0.1196
1452	130	0.3	17.83	0.0225	0.3126
425.7	150	0.2	2.81	0.0697	0.2715
851.5	150	0.1	2.81	0.0339	0.6265
851.5	150	0.1	2.81	0.0531	0.5953
851.5	150	0.1	2.81	0.0702	0.7165
851.5	150	0.1	2.81	0.1237	0.4051

b) alimentation par le saturateur

$$W = 0.183 \text{ g}$$

W/F°_{TOL} [g.min/mol]	TEMPERATURE		y°_{TOL}	X
	réaction [C]	saturateur [C]		
597	130	65	0.22	0.357
835.5	130	35	0.06	0.5454
410.4	150	65	0.22	0.4307

ANNEXE 5 :

CALCUL DE LA CONVERSION .

Dans le cas de l'alimentation par le saturateurs,
il faut relever pour chaque expérience:

masse du catalyseur (W)..... g
 température de la pièce (T_0)..... C
 pression atmosphérique (P_{ATM})..... mmHg
 débit d'hydrogène (Q_{H_2})..... ml/min
 température de réaction (T)..... C
 différence de pression dans
 les saturateurs (ΔP_{SAT})..... mmHg
 différence de pression à l'entrée
 du réacteur (ΔP_{ENT})..... mmHg
 différence de pression à la sortie
 du réacteur (ΔP_{SOR})..... mmHg
 température de la vanne d'injection
 (T_{VANNE})..... C
 différence de la pression dans la
 vanne d'injection (ΔP_{VANNE})..... mmH₂O
 nombre de moles de toluène détectées
 par le chromatographe (N'_{TOL}).....
 nombre de moles de méthylcyclohexane
 détectées par le chromatographe (N'_{MCH})....

Dans le cas de l'alimentation par la pompe à déplacement positif, il faut relever pour chaque expérience:

masse du catalyseur (W)..... g
 température de la pièce (T°)..... C
 pression atmosphérique (P_{ATM})..... mmHg
 débit d'hydrogène (Q_{H_2})..... ml/min
 débit du mélange liquide (Q_{POMPE})..... ml/min
 mélange liquide (C_{MCH}/C_{TOL}).....
 température de réaction (T)..... C
 différence de pression à l'entrée
 du réacteur (ΔP_{ENT})..... mmHg
 différence de pression à la sortie
 du réacteur (ΔP_{SOR})..... mmHg
 température de la vanne d'injection
 (T_{VANNE})..... C
 différence de pression dans la
 vanne d'injection (ΔP_{VANNE})..... mmH₂O
 nombre de moles de toluène à l'entrée
 du réacteur détectées par le
 chromatographe (N'_{TOL}).....
 nombre de moles de toluène a la sortie
 du réacteur détectées par le
 chromatographe (N'_{TOL}).....

Après chaque expérience il faut, selon les données expérimentales, déterminer les paramètres suivantes:

$F^o_{H_2}$ - flux molaire d'hydrogène à l'entrée du réacteur [mol/min]

$$F^o_{H_2} = P_{ATM} \cdot Q_{H_2} / R \cdot T_0$$

F^o_{TOL} - flux molaire du toluène à l'entrée du réacteur [mol/min]

a) alimentation par le saturateur

$$F^o_{TOL} = F^o_{H_2} \cdot P_{TOL} / (P'_{SAT} - P_{TOL})$$

$$\text{où } P'_{SAT} = P_{ATM} + \Delta P_{SAT}$$

b) alimentation par la pompe

$$F^o_{TOL} = C_{TOL} \cdot Q_{POMPE}$$

F^o_{MCH} - flux molaire du méthylcyclohexane à l'entrée du réacteur [mol/min]

b) alimentation par la pompe (seulement)

$$F^o_{MCH} = C_{MCH} \cdot Q_{POMPE}$$

A partir de la stoechiométrie d'hydrogénation du toluène on peut écrire:

$$(F_{TOL})_{SOR} = F^o_{TOL} \cdot (1-X)$$

$$(F_{MCH})_{SOR} = F^o_{TOL} \cdot X$$

ou

$$(N_{TOL})_{SOR} = N^o_{TOL} \cdot (1-X)$$

$$(N_{MCH})_{SOR} = N^o_{TOL} \cdot X$$

Finalement, la conversion X , dans le cas de l'alimentation par le saturateur, est calculée selon l'équation:

$$X = (N_{MCH})_{SOR} / [(N_{MCH})_{SOR} + (N_{TOL})_{SOR}]$$

où $(N_{MCH})_{SOR} = N'_{MCH} / \text{pente } 1$

$(N_{TOL})_{SOR} = N'_{TOL} / \text{pente } 2$

Les pentes 1 et 2 sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage du chromatographe.

Dans le cas d'alimentation par la pompe, $N'_{MCH} \gg N'_{TOL}$. La fraction molaire du toluène à l'entrée du réacteur peut être exprimée soit par

$$y_{TOL}^0 = F_{TOL}^0 / F_{TOTAL}^0$$

soit par

$$y_{TOL}^0 = N_{TOL}^0 / N_{TOTAL}^0$$

La fraction molaire du toluène à la sortie du réacteur est exprimé soit par

$$(y_{TOL})_{SOR} = (F_{TOL})_{SOR} / (F_{TOTAL})_{SOR}$$

soit par

$$(y_{TOL})_{SOR} = (N_{TOL})_{SOR} / N_{TOTAL}$$

Finalement l'équation pour calculer la conversion dans le cas d'alimentation par la pompe est la suivante:

$$X = F^{\circ}_{TOTAL} \cdot [(NTOL)_{SOR} - (NTOL)_{ENT}] /$$

$$[3 \cdot F^{\circ}_{TOL} \cdot (NTOL)_{SOR} - F^{\circ}_{TOTAL} \cdot (NTOL)_{ENT}]$$

où $F^{\circ}_{TOTAL} = F^{\circ}_{H_2} + F^{\circ}_{TOL} + F^{\circ}_{MCH}$

$$(NTOL)_{ENT} = N^{\circ}_{TOL} / \text{pente 2}$$

$$(NTOL)_{SOR} = N^{\circ}_{TOL} / \text{pente 2} \quad .$$

ANNEXE 6:

TEST STATISTIQUE

Les conversions calculées à partir du modèle retenu (modèle basé sur le mécanisme réactionnel) ont été comparées aux conversions expérimentales à l'aide du test K^2 .

Paramètres statistiques:

n = nombre de points expérimentaux ($n=33$)

p = nombre de paramètres à estimer ($p=4$)

χ = degrés de liberté ($\chi=29$)

α = probabilité que l'hypothèse soit rejetée ($\alpha=0.05$)

Pour la distribution K^2 on peut écrire

$$K^2 = \sum_{i=1}^n (X_{\text{EXP}} - X_{\text{CAL}})^2 / X_{\text{CAL}}$$

Tableau de résultats:

χ	α	K^2	K^2_{CRIT}
29	0.05	23.575	45.722

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290847 1

CA2
UP
198
K97